



**“CARACTERIZACIÓN Y MODELO DEL MECANISMO ANTICORROSIVO DE
UNA PINTURA MEDIANTE LA TÉCNICA EIS”**

AUTOR:

I.F Christian David Zuluaga Escobar

TESIS MAESTRIA EN INGENIERIA – INGENIERIA QUIMICA

DIRECTOR:

M.Sc. I.Q Carlos Ignacio Sánchez Sáenz.

DEPARTAMENTO DE PROCESOS Y ENERGÍA

FACULTAD DE MINAS

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

MEDELLÍN

2016

Contenido

INTRODUCCIÓN	7
1. REVISION DE LITERATURA.....	10
1.1. GENERALIDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS	10
1.2. ANTICORROSIVOS.....	12
1.3. PROPIEDADES DE BARRERA Y PERMEABILIDAD DE AGUA EN UN RECUBRIMIENTO	17
1.4. DESCRIPCIÓN FENOMENOLÓGICA DEL COMPORTAMIENTO DE UN RECUBRIMIENTO	20
1.5. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS)	23
2. MATERIALES Y METODOS	27
2.1. EAE (Emulsion Acrílica Esterinada).....	27
2.2. Pruebas de IE en la película de EAE.....	28
2.3. Mecanismo de transporte	29
2.3.1 Predicción de la falla por saturación	29
2.3.2 Cálculo del coeficiente de difusión.....	29
2.4. VALIDACION MECANISMO Y FALLA ANTICIPADA.....	29
2.4.1 Permeación de agua en la EAE validación de la falla por saturación	30
2.4.2 Simulación del MSBF y validación teórica de la falla por saturación.....	31
3. RESULTADOS Y DISCUSION	32
3.1 EIS en la película de EAE	32
3.1.1 Mecanismo de transporte de agua de una película libre de EAE.....	34
3.1.2 Calculo anticipado de la falla del recubrimiento.....	36
3.1.3 Calculo del coeficiente de difusión de la película de EAE	37
3.2 Absorción de agua de una película libre de EAE	37
3.3 Simulación del MSBF	38
3.4 Condiciones de laboratorio para correr el MSBF	39
CONCLUSIONES.....	42
SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES	43
REFERENCIAS	44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Clasificación de los recubrimientos	11
Tabla 1.2. Clasificación de las atmósferas.....	13
Tabla 1.3 Representación de los elementos circuitales que interpretan el diagrama de Nyquist.....	25
Tabla 2.1. Propiedades de la EAE.....	27
Tabla 3.1. Valores numéricos de los elementos circuitales que representan el mecanismo protector de una película libre de EAE.....	35

LISTA DE FIGURAS

FIGURA1.1.Pintura (a) , sistema de pinturas (b)	10
FIGURA 1.2.Cámara salina y ensayos de campo.....	14
FIGURA1.3. equipos de FTIR, SEM, TGA, EIS.....	15
Figura 1.4 Representación típica de una curva de absorción Fick. El peso relativo M_t/M ? en función de la raíz cuadrada del tiempo.....	18
Figura 1.5 Curva de permeación de agua para 5 tipos de emulsiones de látex modificado con híbridos de diferentes nanopartículas al 0.5, 1, 1.5, 2 %.....	19
Figura 1.6. Descripción del proceso de una película delgada protectora.....	21
Figura 1.7. Flujos máxicos y energéticos sobre un recubrimiento visto como un sistema de proceso.....	22
Figura 1.8. Relación E/I, a la izquierda para una señal de voltaje directo y a la derecha para una señal de voltaje alterno en la cual se observa un desfase en el eje del tiempo entre el E y la I.....	23
Figura 1.9. Diagrama de Nyquist para una $Z(?)$ en descomposición real y compleja para un capacitor o condensador	24
Figura 1.10 Forma de los Warburg en un diagrama de Nyquist, donde Y_0 es la admitancia y B es el parámetro temporal del Warburg	26
Figura 2.1. Muestras de una película libre de EAE.....	28
Figura 2.2. Celda para pruebas de EIS sobre una película de EAE.....	28
Figura 2.3 Materiales para la permeación de agua de la película EAE.....	30
Figura 3.1. Diagrama de Nyquist para una película EAE en los días 10 y 14 de inmersión total en agua destilada.....	32
Figura 3.2. Diagrama de Nyquist para una película EAE en los días 28 y 32 de inmersión total en agua destilada.....	33
Figura 3.3.Circuito Randles para la simulación y ajuste del barrido de impedancia del día 14 de una película libre de EAE.....	34
Figura 3.4. Circuito Randles modificado con un RC paralelo en cascada para la simulación y ajuste del barrido de impedancia del día 14 de una película libre de EAE.....	34

Figura 3.5. Mecanismo protector de una película EAE en forma de CE para el día 14 de inmersión total en agua destilada.....	35
Figura 3.6 Simulación del ajuste circuital para el mecanismo de la figura 3.3. A la izquierda diagrama de Nyquist y a la derecha Bode fase.....	36
Figura 3.7. Muestras por triplicado de película libre de EAE de 400µm de espesor para inmersión total de agua destilada.....	37
Figura 3.8. Curva de absorción de agua de una película EAE para 65 días de una muestra de 400µm de espesor.....	38
Figura 3.9. Montaje experimental para una película de EAE en inmersión unidireccional sobre una superficie de vidrio.....	39
Figura 3.10. Representación del transporte unidireccional de agua para una película de EAE aplicada.....	40
Figura 3.11. Cantidad de agua acumulada en una película libre de EAE de 400µm de espesor para 2000 horas de simulación.....	40

RESUMEN

Este trabajo caracteriza y modela el comportamiento de una película de emulsión acrílica estirenada (EAE), con el fin de anticipar la falla de sus propiedades de barrera en los tiempos iniciales del proceso de absorción de agua. El estudio se realiza en una película libre de EAE en inmersión total de agua destilada, se usa la técnica de espectroscopia de impedancia eléctrica (EIS) y un ajuste de circuitos equivalentes (CE) a través de elementos Warburg, obtenidos con el programa EIS Analyser. Los Diagramas de Nyquist para los días 10,14, 28 y 32 tuvieron un comportamiento constante durante el proceso de permeación de agua en el recubrimiento, mostrando un semicírculo en altas frecuencias y una tendencia lineal en las bajas frecuencias, siendo esta última la evidencia de un fenómeno difusivo. La difusión del proceso es representada en el CE como un Warburg de circuito abierto. Su valor numérico es usado para el cálculo del coeficiente de difusión y el cálculo del tiempo de saturación Fick, la cual corresponde a un tiempo de 32,6 días.

La validación se hace con una curva de absorción de agua para la película de EAE, la cual mostró una saturación entre los días 30 y 37. Por otro lado se plantea un modelo semifísico de base fenomenológica (MSBF) para una película aplicada con el coeficiente de difusión encontrado. El modelo se corre en el simulador STELLA para 5000 horas y se observó una saturación alrededor de las 2000 horas. Esta última se encuentra en proceso de validación.

Los resultados indican que el mecanismo en CE y un MSBF cuando se articulan correctamente se convierte en herramienta alternativa y viable para la anticipación y finalización de diferentes etapas en los procesos de un recubrimiento.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es la causante de muchos accidentes por desgaste en infraestructura, es por eso que las diferentes construcciones, herramientas y utensilios de nuestra vida diaria requieren un periódico mantenimiento en tiempos cortos o incluso su reemplazo prematuro, generando un alto costo en nuestra vida.

Dentro de los recubrimientos poliméricos, los anticorrosivos son los más usados para contrarrestar el desgaste natural. Las industrias productoras de anticorrosivos invierten gran cantidad de dinero en el desarrollo de nuevas y mejores pinturas. Estas realizan una evaluación de los recubrimientos desde una simple inspección visual para productos de corrosión hasta estudios cuantitativos más detallados por análisis químico y físico para analizar cambios en el interior y la superficie del recubrimiento.

Una de las técnicas para estudiar el desempeño de los anticorrosivos es la EIS (espectroscopia de impedancia electroquímica), que ofrece información a partir de un modelo físico en CE que representa al recubrimiento y las etapas que ocurren en el proceso; permitiendo representar los posibles mecanismos, de transporte de una película y de procesos superficiales tanto de las etapas protectoras y no protectoras hacia los agentes que producen la corrosión, ofreciendo la posibilidad de caracterizar el comportamiento y desempeño de los recubrimientos poliméricos en general.

La EIS da información de la resistencia a la corrosión, parámetros para modelar el comportamiento y el desempeño de un recubrimiento, etapas de su desempeño, datos numéricos para extrapolar y predecir una falla experimentalmente. Todo esto posible a través de una representación en elementos de circuitos como resistencias, capacitores, etc, y al formar arreglos de estos se obtienen circuitos RC serie, RC paralelo, combinaciones de los anteriores y muchos otros arreglos. Hay unos elementos circuitales para explicar comportamientos del recubrimiento como el caso de los elementos de fase constante CPE y los Warburg, este último asociado a dos parámetros y uno de ellos cinético y que se puede usar para extrapolar conceptualmente el comportamiento del recubrimiento para la predicción de su falla más rápidamente a los estudios mencionados anteriormente.

Este trabajo inicialmente se direccionó a modelar y caracterizar el comportamiento de una pintura anticorrosiva mediante la técnica de EIS en los tiempos iniciales de cámara acelerada, para predecir la vida media del recubrimiento anticorrosivo en menor tiempo del usado con las técnicas convencionales. Después de revisar diferentes estudios en anticorrosivos se encontró que los fenómenos que en él ocurren están fuertemente relacionados con el transporte de agua a través de ellos, por ello, la metodología se acota al estudio del fenómeno de transporte de agua a través de un recubrimiento cualquiera ya que esta propiedad de barrera es inherente a cualquier película incluyendo los anticorrosivos. La cámara acelerada no es usada para este estudio, ya que el transporte de agua en una

película delgada se puede estudiar desde una curva de absorción, el cual es el objeto de estudio de este trabajo, pues cuando el recubrimiento se encuentre en un estado saturación de agua se iniciaran los proceso de corrosión en un metal si la película es el único protector del mismo, algo que normalmente no ocurre ya que una superficie metálica se protege con un sistema de pinturas y un tratamiento de superficies antes de la aplicación de un anticorrosivo.

El material usado para este trabajo fue una película libre de EAE sin aditivos ni pigmentos buscando estudiar las propiedades de barrera, analizadas por transferencia de masa con espectros de EIS, proponiendo un mecanismo protector de la película y buscando en el parámetros Warburg en las etapas iniciales del proceso de permeación de agua, para extrapolar en el tiempo y predecir su saturación Fick con estos parámetros cinéticos que se validan al final del proceso con una curva de saturación.

1. REVISION DE LITERATURA

1.1. GENERALIDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS

Un recubrimiento polimérico es la mezcla de uno o varios pigmentos en una solución que forman película permanente al secar, es clave distinguir una pintura de un sistema de pintura, ya que la primera es un recubrimiento polimérico y la segunda es la aplicación de varias capas de recubrimientos, normalmente de diferente naturaleza. Lo anterior, se ilustra en la figura 1.1 donde se muestra la diferencia entre una pintura y un sistema de pinturas [2,10].

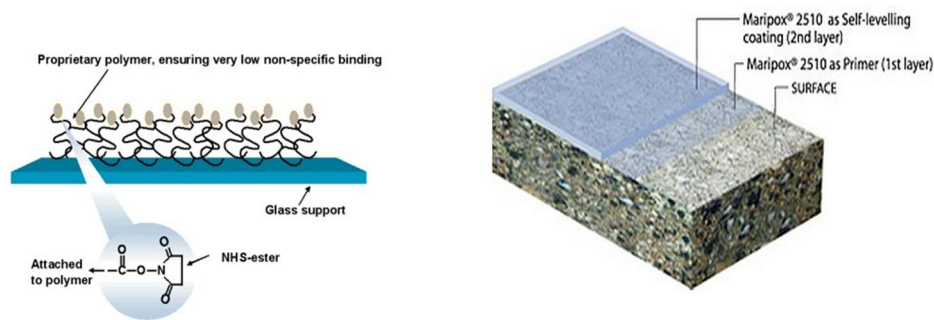


FIGURA 1.1. Pintura (a) [48], sistema de pinturas (b) [49]

Los recubrimientos poliméricos, incluyendo los sistemas de pinturas en general, deben cumplir con los siguientes requerimientos:

- Tolerancia a defectos que se pueden generar en la preparación de superficie del sustrato tal que la pintura no pierda adhesión.
- Debe ser posible aplicarla en condiciones de humedad y temperaturas no ideales, aun cuando lo recomendable es pintar con temperaturas no inferiores a 10-15° C y humedad relativa del 65-70%.
- Las pinturas deberán ser de secado rápido para poder realizar repintado ligeramente si lo requiere el sustrato.
- Deberán tener un alto contenido de sólidos ya que estos son los que atribuyen las propiedades a las pinturas
- Deberán ser de larga vida útil. [9,10]

La clave de estas exigencias está en los componentes de los recubrimientos, que en forma global se prepara con vehículos, solventes, pigmentos y aditivos. Veamos:

- Los vehículos le dan continuidad a la película de pintura y promueven la adherencia al sustrato. Estos son del tipo sólido, que corresponden a la porción formadora de película sólida en el dentro del cual están los ligantes y los pigmentos, el otro tipo

de vehículo es el volátil, el cual donde se encuentran los disolventes y ciertos aditivos que desaparece en proceso de secado por evaporación.

- Los solventes son líquidos volátiles de baja viscosidad y son utilizados para mejorar las propiedades de aplicación de las pinturas.
- Los pigmentos le dan propiedades a la pintura que no pueden ser obtenidas con el vehículo como dureza, resistencia a la corrosión, a la intemperie y a la abrasión.
- Los aditivos son agregados para dar propiedades especiales a las pinturas, son del tipo plastificantes, secantes, tenso activos y espesantes. Normalmente se añaden en pequeñas proporciones y solo algunos tipos de pintura [2, 88-90].

Así, un recubrimiento polimérico puede ser usado para exteriores o dar acabado a un sistema con fines estéticos, tales como los esmaltes, pinturas decorativas, entre otras, de tal manera que se clasifican de acuerdo con su uso, composición o formulación [10].

Tabla 1.1. Clasificación de los recubrimientos

Formulación	Composición	Uso
<ul style="list-style-type: none"> • Pinturas de dispersión. • Pinturas de aceite. • Esmaltes. • Primarios o imprimaciones. • Barnices. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pinturas de acetato de poli-vinilo o de látex. • Pinturas de caucho clorado. • Pinturas de epoxi. • Pinturas alquídicas. • Pinturas vinílicas. • Pinturas alquídicas-amínicas. • Pinturas fenólicas. • Pinturas asfálticas. • Pinturas de aluminio. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pinturas decorativas • Pinturas industriales • Pinturas marinas. • Pinturas de tráfico. • Pinturas de piscina. • Pinturas de horno.

No importa la clasificación del recubrimiento, si es de función decorativa, protectora, etc, todos tienen que cumplir un mínimo de propiedades que son generales y sin importar la clasificación, estas propiedades son [9, 10]:

- **Adherencia:** La pintura debe adherirse firmemente ya sea a una superficie cualquiera, u otras capas de pinturas.
- **Facilidad de aplicación:** Debe ser fácil de aplicar por el método especificado de tal manera que se forme el espesor requerido y tiempo de secado estipulado.
- **Integridad de película:** La película seca debe ser lo más homogénea posible, es decir, sin imperfecciones, zonas menos densas o defectos de superficie.
- **Calidad consistente:** La pintura debe tener las mismas condiciones sin importar si hay cambio de superficie, tal que conserve su color, viscosidad, durabilidad, etc.

Es de vital importancia la aplicación del recubrimiento ya que se debe tener en cuenta las condiciones meteorológicas ambientales, composición de la mezcla, tiempos de secado y curado, espesor óptimo por capa, intervalos de aplicación entre capas, etc. La aplicación es

de máxima importancia en cuanto a la continuidad del recubrimiento, dado que en la práctica es casi imposible obtener películas libres de microporos que finalmente tienen un alto grado de responsabilidad en el desempeño del recubrimiento [9].

Aunque los requerimientos, clasificación y propiedades de los recubrimientos habla sobre su uso y finalidad, es de igual importancia pensar en su **mecanismo protector**, el cual puede ser de barrera, inhibición (pasivación anódica) y electroquímico (protección catódica). Estos mecanismos son función del tipo de pigmento que tenga la pintura, los cuales pueden ser:

- **Cubrientes o activos**, aquellos productos químicos opacos, que dispersos en un vehículo fijo adecuado, son capaces de cubrir un fondo por opacidad.
- **Inertes o cargas**, se utilizan normalmente rellenar las imprimaciones y capas de fondo. Las imprimaciones o primeras capas suelen ser netamente mates, semibrillantes las capas intermedias y brillantes los acabados, esto se puede lograr variando la relación pigmento vehículo fijo.
- **Con alguna acción específica** con el objeto de dar propiedades a las pinturas acción específica contra determinados agentes, por ejemplo, tóxicos frente a insectos, fungicidas para atacar hongos y bacterias, ignífugas o retardadoras del fuego, entre otros.
- **Anticorrosivos**, todos aquellos compuestos químicos en forma de polvo capaces de evitarlo inhibir la corrosión del hierro. La acción mediante la cual se ejerce esta protección anticorrosiva, puede basarse en dos principios fundamentales:
 - Mediante pasivación de la pila electroquímica que se origina en todo proceso de corrosión.
 - Por protección catódica del acero con un elemento menos noble que el hierro.

Estos últimos son de gran de importancia en la industria de la protección al desgaste natural, por ello se encuentran gran cantidad de estudios para evaluar el comportamiento de anticorrosivos, como hacerlo más rápidamente y en cómo mejorar su desempeño [90-92].

1.2. ANTICORROSIVOS

Los anticorrosivos son los más usados en la protección de infraestructura para desgaste natural el cual depende básicamente del oxígeno presente en el ambiente, y produce el fenómeno de corrosión. Este desgaste no solo depende del oxígeno del aire sino también de unas condiciones húmedas y otros contaminantes ambientales. De acuerdo con esto se clasifican las atmosferas según su agresividad para generar corrosión.

Tabla 1.2. Clasificación de las atmósferas [9]

Tipo de atmósfera	SO₂/mg m⁻² día⁻¹	Cl⁻/mg m⁻² día⁻¹
Rural	< 20	< 0,3
Urbana - industrial	20 - 100	< 0,3
Industrial poluída	100 -250	< 0,3
Industrial de puerto	20-100	4 - 30
Marinha <i>off shore</i>	< 20	0,3 -30
Marina	< 20	30 - 300

Con la tabla 1.2 se podrá estimar una velocidad del desgaste natural para las diferentes atmosferas de acuerdo con la humedad del entorno y la concentración de iones en esta. Esta a su vez da luz para proponer métodos y materiales que puedan para disminuir la rapidez del desgaste, en las diferentes posibilidades para hacerlo se usa normalmente **recubrimientos poliméricos** debido a su bajo costo y facilidad de uso [1, 9, 91].

Los recubrimientos poliméricos tienen como finalidad proteger la infraestructura metálica aumentando su vida útil con el aplazamiento de los productos de corrosión. Este fenómeno tiene sus principios en el **mecanismo de barrera** de la película, el cual consiste en la resistencia que por naturaleza tiene el recubrimiento a el transporte de masa en su interior, tal que sea lo más impermeable posible, de manera que disminuya la corrosión a niveles despreciables. La eficiencia de protección en este mecanismo de barrera, depende del espesor de la pintura y de la resistencia de la pintura al medio corrosivo. No obstante, las pinturas son parcialmente permeables, de modo, que con el tiempo, el electrolito alcanza el sustrato, y el proceso corrosivo se inicia. Este mecanismo de barrera está en función de adhesión de la pintura al sustrato, la cual puedes ser química y mecánica [9]

Dentro de la clasificación de los recubrimientos poliméricos se encuentran los anticorrosivos. Sus principios están en función del pigmento usado. Los cuales buscan mejorar el desempeño protector de la película [9, 10].

Los anticorrosivos de pasivación anódica llevan pigmentos anticorrosivos como el Minio de Plomo, Cromato de Zinc, Plumbato Cálcico, Cianamida de Plomo, etc., que por su carácter oxidante pueden pasivar el **ánodo** por formación de compuestos férricos por formación de productos inorgánicos insolubles. Estos son conocidos como ánodos de sacrificio y el proceso ocurre en 3 etapas: Inicial, en la cual se oxida el sustrato. Seguidamente se forman zonas catódicas en las que reaccionan los diferentes aditivos como los cromatos, fosfatos (que también pueden ir acompañados de zinc). Finalmente se da la precipitación de los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ y Zn²⁺ (como cromatos si es el caso) como consecuencia de la caída del pH. Los cuales son los formadores de las capas pasivas.

Otro tipo de anticorrosivos son los de protección catódica, lleva pigmentos metálicos como el zinc, magnesio, etc., que por su carácter electro-químico, menos noble que el hierro, se convierten en ánodos, ocurriendo la reacción de oxidación, protegiendo de esta manera al hierro, que se convierte en cátodo. Estas pinturas son conocidas como ZPR (Pinturas ricas en Zinc) [1,7,9], para estos, se usan los diagramas de Pourbaix, donde se selecciona cualquier polvo metálico de menor potencial que el hierro tal que este último se comporte como cátodo y se genere la corrosión en estos polvos metálicos, tales como el Mg, Zn, entre otros. Así, los productos de oxidación de los polvos (óxidos e hidróxidos), forman una barrera que impide el paso del agua y del oxígeno [9,90]

La calidad de un anticorrosivo se conoce en la evaluación de su desempeño, para esto se hacen pruebas aceleradas en cámara salina, la cual opera en diferentes ciclos de temperatura, humedad, tal que simule las condiciones ambientales a las que estará sometido el recubrimiento [90,92].



FIGURA 1.2.Cámara salina [47] y ensayos de campo [9]

Las pruebas de cámara acelerada deben estar correlacionadas en paralelo a pruebas de campo, para poder obtener una relación con lo que ocurre en la cámara de niebla salina y lo que podría pasar en los años de condiciones atmosféricas reales.

Al terminar el ciclo de cámara acelerada se hacen inspecciones visuales, como lo es el grado de oxidación, de ampolla, adhesión, entre otras, dictamen muy subjetivo pues dependen de la persona que haga tal evaluación [89-92].

Estudios más rigurosos para la evaluación de pinturas se hace con técnicas de caracterización, tales como la microscopia, FTIR, DRX, TGA, SEM, entre otras [88], las

cuales son muy valiosas para ayudar a encontrar la causa de falla del recubrimiento. En la figura 1.3 se ilustran algunos los equipos mencionados anteriormente en la evaluación de una película protectora. Otra técnica comúnmente usada es la IE la cual permiten obtener el Mecanismo de transporte del recubrimiento. Específicamente se tiene:

- **La espectroscopia de infrarrojo (FTIR)** produce cambios en los movimientos vibracionales y rotacionales de las moléculas químicas de los materiales con la emisión de un haz de luz infrarrojo. Las vibraciones ocurren simultáneamente y produce un espectro de absorción muy complejo que es característico de los grupos funcionales en la molécula y la configuración de esta.
- **La difracción de rayos-X (DRX)** se utiliza en el estudio de capas superficiales delgadas, la cual permite identificar posibles interacciones del medio-recubrimiento-sustrato.



FIGURA1.3. equipos de FTIR, SEM, TGA, EIS [3]

- **Análisis térmogravimétrico (TGA)** permite identificar si los ciclos térmicos dañaron irreversiblemente el recubrimiento superando su punto de transición vítrea, la cual de ser así, indicaría que esta fue la falla del anticorrosivo [3].

- **La microscopía electrónica de barrido (SEM)** tiene un haz primario de electrones interacciona con la muestra la cual permite estudiar la morfología de los materiales, debido a la alta resolución (2.5 nm) con la que se pueden obtener pequeños volúmenes de masa cuando son analizados y permite mostrar apariencia tridimensional de la imagen superficial de la muestra, la cual es resultado de una profundidad de campo.
- **La microscopia óptica** será utilizada para detectar fallas en los recubrimientos antes y después de ser expuestos a la cámara acelerada.
- **La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)** estimula el sistema con una perturbación de potencial eléctrico alterno, la cual recoge la respuesta del sistema en forma de desfase de la onda inicial, amplitud de la corriente también alterna y la frecuencia de estos dos datos, datos que luego ser presentados en tablas o gráficos y que finalmente son relacionados con unos circuitos equivalentes que representa el sistema según su respuesta a la perturbación y que representa el Mecanismo de transporte del anticorrosivo. Los elementos de los circuitos obtenidos se correlacionan con los procesos que pueden estar ocurriendo en el recubrimiento y los cambios de estos en el tiempo. [10].

Existen muchas técnicas de evaluación, una para cada interés particular, de las más usadas en la caracterización de recubrimientos son las mencionadas anteriormente respecto al desempeño en función de los productos de corrosión.

Otras propiedades importantes que son de importancia para caracterizar el desempeño de un recubrimiento son las propiedades mecánicas, tales como grado de adhesión, resistencia a la abrasión, etc. También las propiedades termodinámicas como el punto cristalino y las propiedades ópticas como la resistencia al desgaste U.V. son variables de importancia en los evaluación de recubrimientos, pero esta normalmente se enfocan en los fenómenos de interés según la finalidad que se le va dar a la película [11, 90].

Retomando la propiedad de protección de barrera como la variable más importante en el transporte de masa a través de un recubrimiento se amplía el tema a continuación, pues el proceso de corrosión ocurre cuando está presente el agua para actuar como solvente para los agentes agresivos que producen la corrosión pues estos forman iones al contacto con el agua [54, 87].

1.3. PROPIEDADES DE BARRERA Y PERMEABILIDAD DE AGUA EN UN RECUBRIMIENTO

Uno de los procesos por los cuales se da el transporte de materia es el efecto poro donde la masa fluye a través de microporos, imperfecciones y pequeñas grietas del recubrimiento, esto se conoce como **permeabilidad** y es la propiedad que tienen las películas de permitir el paso de materia a través de su estructura molecular.

La permeabilidad de una película varía en función del polímero. Los materiales poliméricos presentan un amplio rango de propiedades dependientes de su composición y estructura química, interacción establecida entre éste y la molécula permeante, el tipo de fuerzas entre las cadenas poliméricas que forman la matriz del film, el grado de reticulación entre las moléculas, la cristalinidad y la presencia de plastificantes o aditivos y condiciones de procesamiento, factores que afectan las propiedades barrera al transporte de materia [11, 87, 10]

Para el caso de una película que no tenga pigmentos responderá al fenómeno de permeabilidad únicamente por el mecanismo de barrera, no habrá mecanismo por inhibición como en los anticorrosivos [10]. Con este enfoque, el estudio dinámico de la permeabilidad a través de una película se hace mediante la segunda ley de Fick [15-19]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1.1)$$

Donde C es la concentración de humedad en el medio (kg/cm^3), t es el tiempo (s) y D es el coeficiente de difusión (m^2/s) de la humedad en el recubrimiento.

La figura 1.4 muestra una donde se relacionan la humedad relativa con la raíz cuadrada del tiempo, la humedad en la película se expresa como la razón de la masa de la película en el tiempo t respecto a la masa de la película en un tiempo muy largo, cuando esta se encuentra completamente saturada.

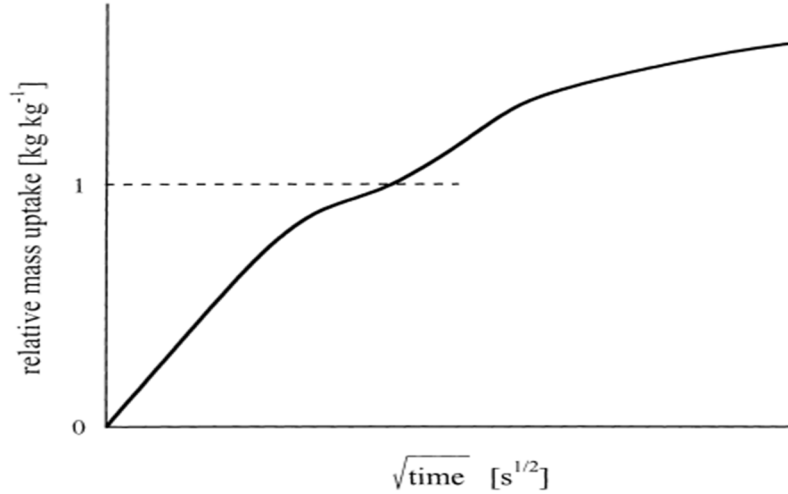


Figura 1.4 Representación típica de una curva de absorción Fick. El peso relativo M_t/M_∞ en función de la raíz cuadrada del tiempo [14].

En la figura 1.4 una curva con dos zonas de saturación, la primera para la zona lineal hasta el punto $M_t/M_\infty=1$ en un nivel de saturación ficticia para un transporte tipo Fick, la segunda zona que inician con el final de esta primera para una difusión NoFick, también llamada difusión anómala y que se asocia a una difusión paralela a la superficie y que a su vez produce hinchamiento en la película [14, 70].

Esta curva también se puede representar como la gráfica del porcentaje en peso de la película respecto al tiempo, cuya representación matemática se expresa en la ecuación 1.2.

$$wt. (\%)(t) = \frac{w(t) - w(0)}{w(0)} * 100 \quad (1.2)$$

Donde wt% es el porcentaje del peso de la película en el tiempo, $w(t)$ y $w(0)$ (1.2) pesos de la película en el tiempo t y película seca respectivamente [16,80, 81].

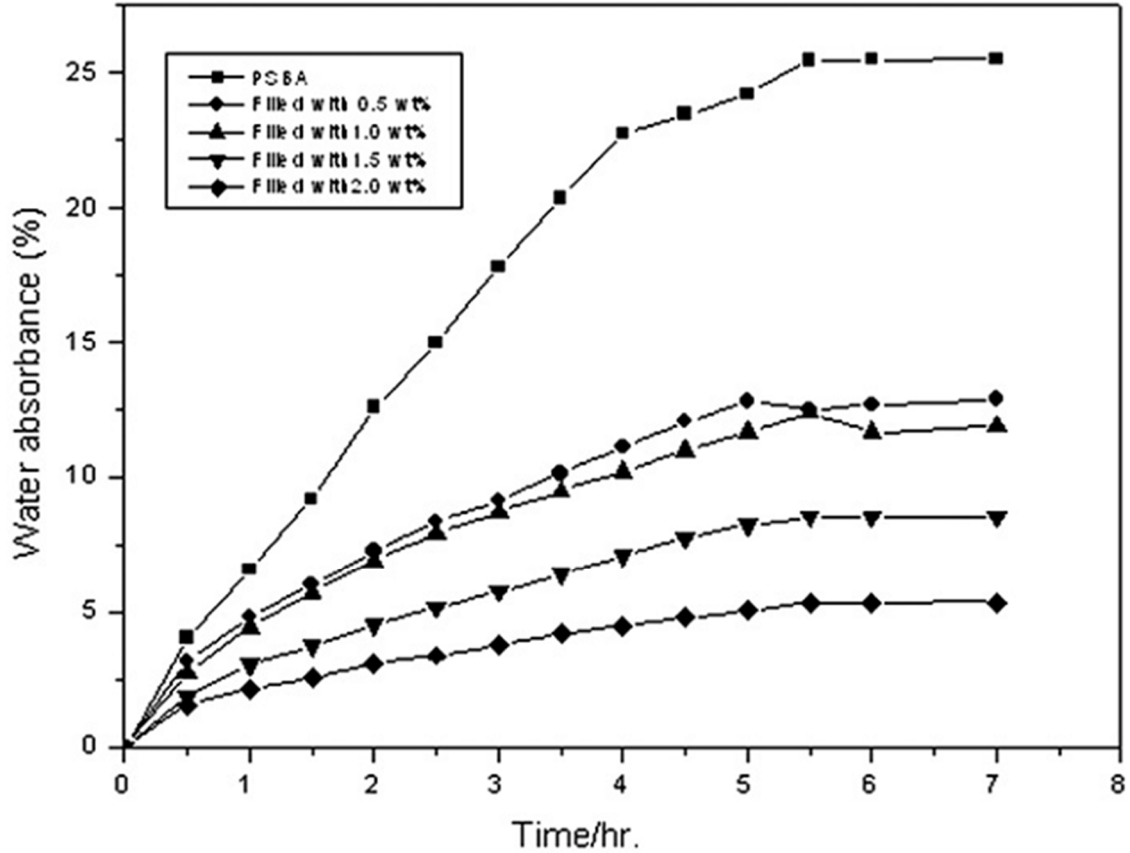


Figura 1.5 Curva de permeación de agua para 5 tipos de emulsiones de látex modificado con híbridos de diferentes nanoparticulas al 0.5, 1, 1.5, 2 % [80].

Experimentalmente se ha encontrado que la absorción de agua depende de la naturaleza química de los componentes del recubrimiento la cual permitirá absorber más o menos cantidad de agua. Es el caso de la figura 1.5, en la cual se muestran 5 materiales con la misma matriz base y 4 de ellos modificados con un copolimero en diferentes grados de porcentaje, mostrando una menor absorción de agua aquel material con mayor porcentaje, en el 2% de copolimero agregado [54, 87, 10].

A partir de comportamientos de curvas como las mostradas en la figuras 1.4 y 1.5 es posible calcular el coeficiente de difusión del recubrimiento de la siguiente manera:

$$D_{ap} = \frac{L^2}{\tau} \quad (1.3)$$

Donde D_{ap} es el coeficiente de difusión de la película, L el espesor del recubrimiento y τ el tiempo en saturar la película.

1.4. DESCRIPCIÓN FENOMENOLÓGICA DEL COMPORTAMIENTO DE UN RECUBRIMIENTO

Los recubrimientos poliméricos se encuentran en el mercado como suspensiones o resinas tal que pueden ser modificados fácilmente con aditivos o pigmentos para dar múltiples posibilidades según la necesidad y de acuerdo con la función que se espera realicen. El desempeño como tal de una resina está en función de su resistencia al agua la cual se encuentra en el entorno como humedad relativa o precipitación. Se hace entonces una descripción de este proceso para entender el comportamiento con miras hacia un posible mecanismo del recubrimiento visto desde los balances de masa y energía en la película [87, 90-10].

El proceso de protección de superficies en muchas ocasiones se hace con la aplicación de una película delgada a áreas que se quieran proteger de la humedad, esto debido a que las superficies de la vida cotidiana estarán sometidas a un entorno de ciclos húmedos, estos últimos causantes de la corrosión. En condiciones normales la película se encuentra a bajas concentraciones de agua pero al entrar en contacto con el entorno se incrementan estas cantidades a través de difusión, la cual se ve favorecida por dos mecanismos manifiestos en ciclos húmedo y térmico, los cuales pueden ocurrir simultáneamente. Por su parte el ciclo húmedo, producirá un aumento en el volumen de la pintura con la entrada del agua, mientras que el ciclo térmico provocará una contracción del mismo a través de la evaporación del agua almacenada en la película durante el proceso y los solventes que lo constituían inicialmente.

Con los aditivos en una resina se pretende mejorar el desempeño de la resina, incluso algunos aditivos pueden implicar un cambio térmico por reacciones y a su vez generan un aumento en la temperatura del sistema por el calor de reacción liberado, lo cual nos indica integrar los balances energéticos en el comportamiento y desempeño de la película.

Cuando el agua ha atravesado toda la película continúa su camino hacia la interfase entre la película y la superficie que está protegiendo y se generan otro tipo de fenómenos que son los que muestran el final de la vida útil de la película ya que provoca ampollas, agrietamientos, cambios en coloración, con desprendimiento de pequeñas partículas de la película o incluso de su totalidad. Este proceso está representado en la figura 1.6 [90-10].

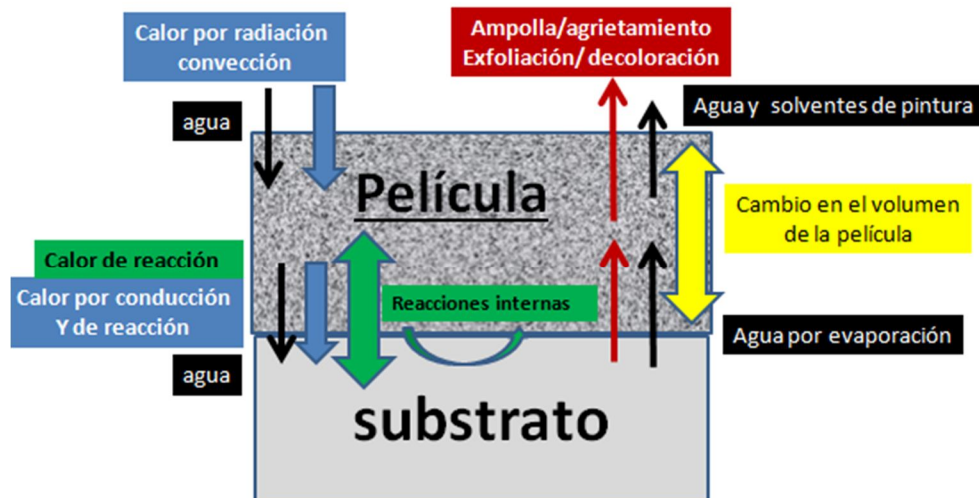


Figura 1.6. Descripción del proceso de una película delgada protectora.

La descripción realizada y su representación en la figura 1.6 muestra flechas negras indican el flujo de masa, en este caso agua, la direcciones de la flecha dicen el sentido del flujo y las gruesas hablan del balance de energía, la flechas delgadas rojas por su parte indican las posibles falla y final de la vida útil de la película.

La figura 1.7 muestra una de las parte del despiece de la figura 1.6 cuando se observa como un sistema de procesos, el cual se compone de 3 sistemas de procesos en su totalidad: Película, interfase película/metal y metal. Los flujos 1 y 2 son los correspondientes a al agua y los contaminantes en forma de iones que se encuentran presentes en el entorno. Los flujos 7 y 8, corresponden a los flujos de agua y productos de corrosión que entran al recubrimiento desde la interfase metal/película cuando ha fallado el anticorrosivo. Los flujos 3 y 4 son los flujos salientes del recubrimiento hacia la interfase metal/película, 5, 6 y 13 son los flujos de masa salientes del recubrimiento correspondientes a agua, iones, agua por evaporación y solventes de la película.

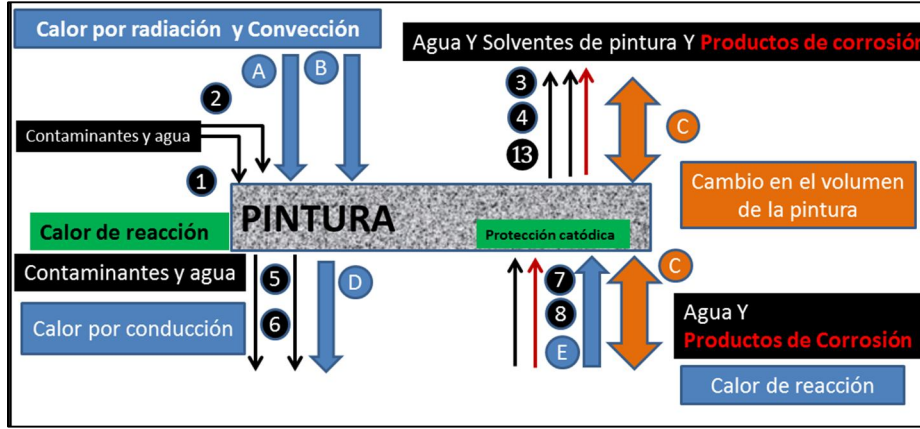


Figura 1.7. Flujos másicos y energéticos sobre un recubrimiento visto como un sistema de proceso.

Reescribiendo la figura 1.7 en ecuaciones planteando balances de materia y energía se llega a lo siguiente [42-44]:

Ecuación de conservación de la masa-pintura

$$\frac{dM_{total}}{dt} = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 + \dot{m}_7 + \dot{m}_8 + \dot{m}_{12} - \dot{m}_3 - \dot{m}_4 - \dot{m}_5 - \dot{m}_6 - \dot{m}_{13} \quad (1.4)$$

$$\frac{dm_{agua}}{dt} = w_2 \dot{m}_2 + w_7 \dot{m}_7 - w_6 \dot{m}_6 + w_3 \dot{m}_3 \quad (1.5)$$

$$\frac{dm_{iones}}{dt} = w_1 \dot{m}_1 - w_5 \dot{m}_5 \quad (1.6)$$

$$\frac{dm_{protCat}}{dt} = \sigma_{12} \dot{r}_{12} \quad (1.7)$$

$$\frac{dm_{corrosion}}{dt} = w_8 \dot{m}_8 - w_{13} \dot{m}_{13} \quad (1.8)$$

$$\frac{dm_{pintura}}{dt} = -w_4 \dot{m}_4 \quad (1.9)$$

Ecuación de conservación de la energía-pintura

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{total}}{\partial t} = & \dot{m}_1 \hat{H}_1 + \dot{m}_2 \hat{H}_2 + \dot{m}_7 \hat{H}_7 + \dot{m}_8 \hat{H}_8 + \dot{r}_{12} \Delta \hat{H}_{12} - \dot{m}_3 \hat{H}_3 - \dot{m}_4 \hat{H}_4 - \dot{m}_5 \hat{H}_5 - \dot{m}_6 \hat{H}_6 - \\ & \dot{m}_{13} \hat{H}_{13} + \frac{dQ_{A,conv}}{dt} + \frac{dQ_{B,rad}}{dt} - \frac{dQ_{D,cond}}{dt} + \frac{dQ_{E,rxn}}{dt} + \frac{dQ_{8,rxn}}{dt} - \frac{dW_{C,exp-comp}}{dt} \end{aligned} \quad (1.10)$$

Donde la ecuación 1.4 el balance de masa en el recubrimiento, las 1.5- a 1.9 son el balance de materia por separado de los flujos másicos entrantes y salientes de la película y la ecuación 1.10 corresponde al balance energético en la película. Los \dot{m} corresponde a flujos másicos, los w a las fracciones peso en el balance de masa por componentes, las H a la

entalpías Q/dt a las formas de calor que intervienen en el proceso y el dw/dt al trabajo por expansión y compresión debido a dilatación por cambios en la temperatura.

Estas ecuaciones de 1.4-1.10 constituyen un MSBF el cual se podrá detallar o simplificar según los componentes del recubrimiento y las condiciones del entorno en que se encuentre [88].

1.5. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIS)

La EIS se basa en el uso de una corriente eléctrica alterna (C.A) y la relación con la respuesta del sistema al cual es aplicada la señal [20]. La extensión de la espectroscopia de impedancia hacia la electroquímica busca caracterizar la interfase entre un metal y una solución conductora. El análisis de la impedancia compleja en función de la frecuencia, brinda información útil en la evaluación de recubrimientos, análisis de mecanismos electroquímicos y desempeño de baterías, parámetros de interfase electroquímica y en la medición de la resistencia de polarización en pruebas de corrosión [22, 41].

La relación entre el voltaje y la corriente directa (D.C) es la resistencia y se conoce como la ley de Ohm: $E/I=R$, donde I es la repuesta del sistema a la señal eléctrica E . En el caso de la EIS se basa en la aplicación de un voltaje armónico $E_0 \sin(\omega t)$ donde E_0 es la amplitud de la señal de algunos milivoltios y cuya frecuencia se hace variar desde unos pocos miliHertz hasta los MegaHertz; se detecta la corriente $I_0 \sin(\omega t + \phi)$, cuya relación de voltaje y corriente es la impedancia (Z) y se conoce como la ley de Ohm para una señal alterna $E/I=Z$ [23, 24, 26].

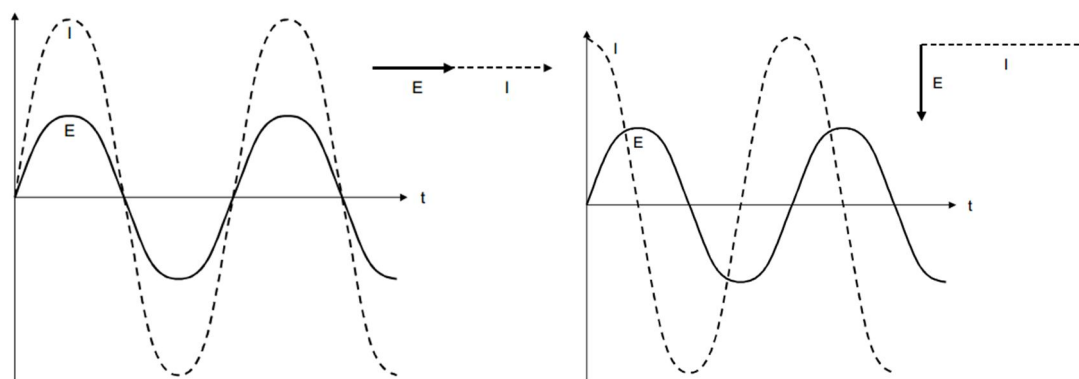


Figura 1.8. Relación E/I, a la izquierda para una señal de voltaje directo y a la derecha para una señal de voltaje alterno en la cual se observa un desfase en el eje del tiempo entre el E y la I.[20]

La impedancia representada en función del desfase como un ángulo ϕ es:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos\phi + j\sin\phi) \quad (1.8)$$

Esta relación de $Z(\omega)$, donde $\omega=2\pi f$, se relaciona fasorialmente en un plano complejo para Z'' que es la impedancia compleja ($-\text{Im}Z$) y Z' ($\text{Re}Z$) que es la impedancia real. Esta curva es conocida como diagrama de Nyquist que, para el caso de un condensador, cual toma forma de semicírculo y está graficado para los valores superiores de Z' para las bajas frecuencias y para Z' de valores inferiores para altas frecuencias como se muestra en la figura 1.9. [23, 24].

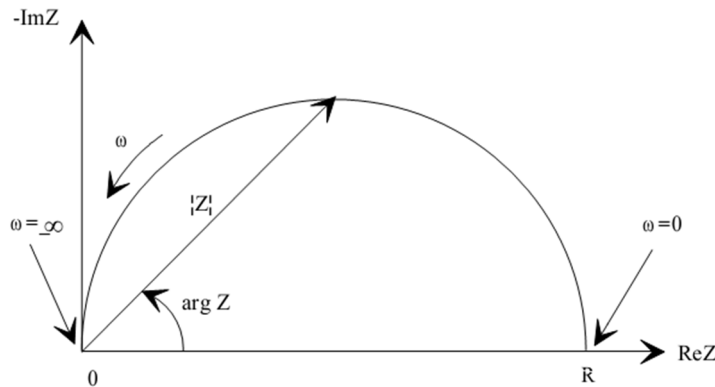


Figura 1.9. Diagrama de Nyquist para una $Z(\omega)$ en descomposición real y compleja para un capacitor o condensador [23]

Para interpretar la curva de la figura 1.9 se usan elementos básicos de circuitos como resistencias R , Capacitancias C , inductancias L ; otros elementos más complejos como pseudocapacitancias CPE [24].

La tabla 1.3 se representan los elementos de circuitos que se usan para representar espectros de impedancia, como R , C , L , el elemento de fase constante CPE que es usado para representar la no idealidad en la superficie o interfases para los cuales n toma valores inferiores a 1, Cuando el CPE tiene un $n=0.5$ este representa un fenómeno de difusión y cuando $n=0$ representa una resistencia. En la tabla 1.3 también aparecen elementos diferentes a los usados para representar en circuito equivalente el simiciruculo de la figura 1.8. Los elementos W , O y T representan fenómenos de difusión, donde W representa una difusión semi infinita, O es para representar una difusión finita de circuito abierto y T para circuito cerrado. Estos dos últimos tienen dos parámetros, un Y_0 que es la admitancia del elemento Warburg y un B un parámetro temporal calculado el cociente entre el espesor de la capa de Nernst y la raíz cuadrada de la difusión. [20-27].

Tabla 1.3 Representación de los elementos circuitales que interpretan el diagrama de Nyquist. [89]

Element	Symbol		
Resistance	R	$Z = R$	
Capacitance	C	$Z = \frac{1}{j\omega C}$	
Inductance	L	$Z = j\omega L$	
Warburg	W	$Z = \frac{Y_o}{\sqrt{j\omega}}$	$\sigma = \frac{1}{Y_o\sqrt{2}}$
CPE	Q	$Z = \frac{1}{Y_o} (j\omega)^{-n}$	$-1 \leq n \leq 1$
OFLD	O	$Z = \tanh \frac{B\sqrt{j\omega}}{Y_o\sqrt{j\omega}}$	$B = \frac{\delta}{\sqrt{D}}$
BFLD	T	$Z = \tanh \frac{B\sqrt{j\omega}}{Y_o\sqrt{j\omega}}$	$B = \frac{\delta}{\sqrt{D}}$

En la tabla 1.3 se encuentran las representaciones matemáticas para cada elemento circuitual donde:

C es la capacitancia [F]

L la inductancia [H]

D el coeficiente de difusión [m²/s]

Y_o la admitancia constante del CPE[1/Ω]

n la potencia del CPE

ω la frecuencia angular [rad]

δ el espesor de la capa de difusión de Nernst [m]

σ Coeficiente Warburg.

En la figura 1.9 se muestra la superposición de los 3 tipos de difusión Warburg, en la que a altas frecuencias los inversos de Y_o de W_T y W_o son igual al W pero en las bajas frecuencias el W_o se comporta como un RC paralelo y el W_T como un RC serie [3, 85]

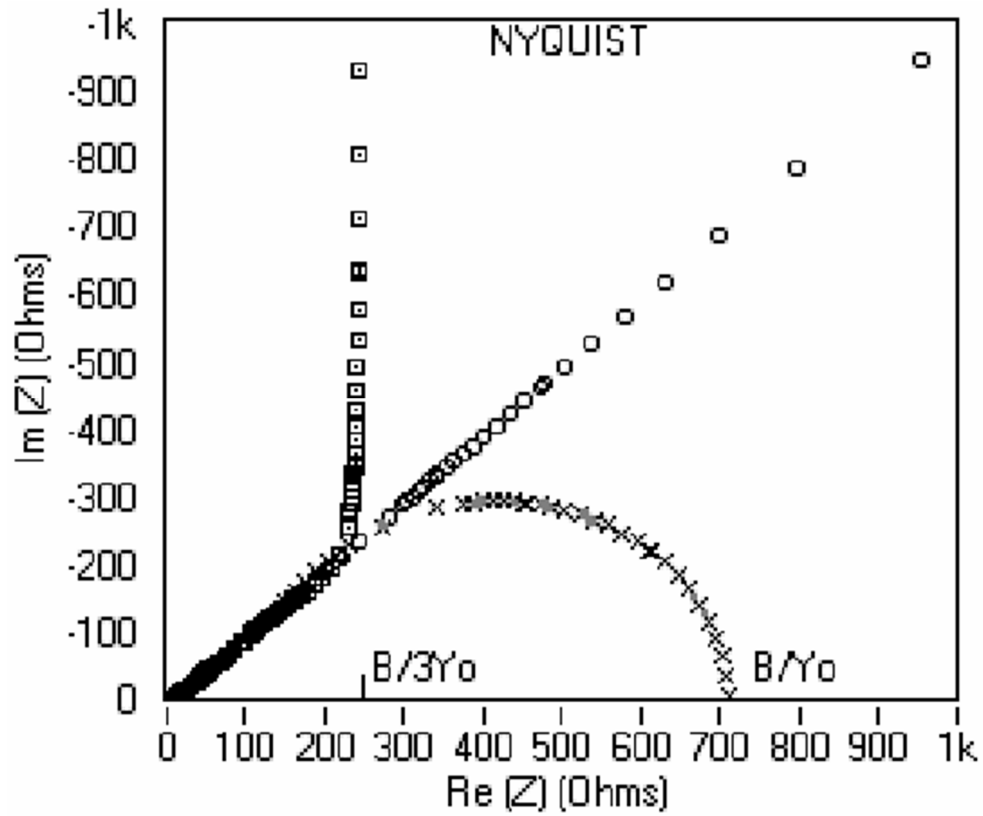


Figura 1.10 Forma de los Warburg en un diagrama de Nyquist, donde Y_o es la admitancia y B es el parámetro temporal del Warburg [22]

2. MATERIALES Y METODOS

Los materiales usados fueron seleccionados de acuerdo con las características de las pruebas a realizar según la infraestructura de los laboratorios para dichas pruebas buscando modelar y caracterizar el comportamiento de una película libre de EAE mediante la técnica de EIS, la cual se trabajó con dos electrodos.

Se hizo una apropiación de los estudios de propiedades de barrera analizadas por transferencia de masa y con su equivalente con EIS, combinados con los estudios de mecanismo de degradación de recubrimientos donde se obtienen parámetros Warburg cuando el recubrimiento ha fallado, pero buscando los mismos parámetros en las etapas iniciales del proceso de permeación de agua para extrapolar en el tiempo y predecir su falla con estos parámetros cinéticos que se validan al final del proceso con la curva de saturación.

2.1. EAE (Emulsion Acrílica Esterineda)

LA EAE usada como suspensión para pinturas de interiores, impermeabilizantes, entre otras, y se debe a su capacidad de crear película homogénea. Posee buena adherencia a diferentes sustratos, dando un acabado flexible. Tiene poder ligante con gran aceptación de cargas del tipo carbonato de calcio, caolín, yeso, etc. Esta resina es un ligante de alta calidad para pinturas base de agua, selladores, enlucidos, adhesivo para pisos y baldosines, impermeabilizantes para pisos, terrazas etc., morteros y capas hidráulicas y reparación de mampostería en general. Contiene un 50% de sólidos, es de viscosidad alta, 110 y 125, y forma película por coalescencia. Estas propiedades se encuentran resumidas en la tabla 2.1 la cual fue tomada de su ficha técnica [50].

Tabla 2.1. Propiedades de la EAE

Características	Valor
Viscosidad Stormer (KU), 25°C	110 - 125
% Sólidos	49.5 - 51.5
Kg/galón, 25°C	3,82 ± 3.92
pH	7.5 - 8
MFFT	+ 12°C aprox.
Temperatura de transición vítrea	+ 5°C aprox.
Grumos	Negativo
Carácter	Aniónico

La preparación de la película se hace en el laboratorio con el fin de obtener una película libre, para ello se siguen los lineamientos según la normas ASTM D823 [101], a

temperatura y humedad del ambiente Medellín. El tiempo requerido para obtener una película sólida y homogénea, es alrededor de 15 horas. Su aspecto es translucido tal como se observa en la figura 2.1



Figura 2.1. Muestras de una película libre de EAE.

La EAE ha sido usada como base de algunos recubrimientos anticorrosivos [80, 91] en los que se muestra un aumento en el desempeño cuando se combinan las propiedades de un latex con copolimero de estireno.

2.2. Pruebas de IE en la película de EAE

Los barridos de impedancia se hacen con la interfase Gamry 1000 en una configuración de 2 electrodos. Los electrodos son de plata y diámetro de 1 cm y la muestra de la película EAE se recorta con sacabocado de 6 mm para tener finalmente una película en forma de disco con espesor de 400 μm . Los barridos de frecuencia se hacen para 20 puntos por década entre los 0.03 Hz y los 150 KHz, Los potenciales aplicados son de 10 mV y de 0 V en AC y DC respectivamente. El área se configura para 1 cm^2 y una impedancia estimada de 1 $\text{G}\Omega$.

El diseño de la celda para los barridos de impedancia en la película libre de EAE se ilustran en la figura 2.2, donde se muestran los electrodos de plata en contacto con hilos de plata los cuales se montan sobre un material aislante para completar el montaje de la celda.

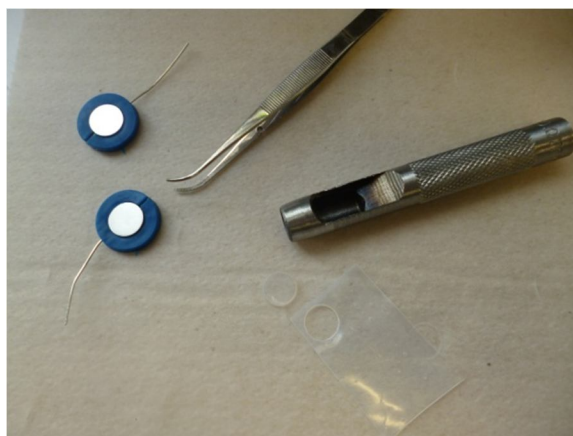


Figura 2.2. Celda para pruebas de EIS sobre una película de EAE.

Para las pruebas de impedancia se toman las muestras del proceso de inmersión total en agua destilada como película libre en forma de disco y se debe retirar el exceso de agua en el recubrimiento en un proceso de secado rápido y superficial. Los barridos se realizan cada 2 o 3 días para llevar un registro detallado del proceso de absorción de agua y el mecanismo del mismo.

2.3. Mecanismo de transporte

Para el mecanismo de transporte de agua en CE según las curvas EIS se usa el EISAnalyser, es un software gratuito, se encuentra disponible en la red y maneja una interfase muy amigable con el usuario [84]. Se inicia con combinaciones de los componentes básicos de circuitos y con los arreglos más simples posibles según lo encontrado en literatura para un comportamiento similar, seguidamente se busca el mejor ajuste para encontrar los parámetros del CE para el correspondiente barrido [20, 40, 41]. Se esperan elementos de fase constante, *CPE*, para representar capacitancias no ideales debidas a la rugosidad de la película además de elementos Warburg como parámetros claves para predecir la falla de la película [22, 89].

2.3.1 Predicción de la falla por saturación

Los elementos Warburg se ajustan a través de dos parámetros W_s y W_c , el primero es el coeficiente Warburg y es igual al valor encontrado en una difusión semi-infinita, el segundo parámetro es el temporal el cual está relacionado con el tiempo de saturación como $\tau=B^2$ [83,84]. Donde B es el cociente entre el W_c y el área de la muestra [40, 41, 82].

El W_c es obtenido del Mecanismo de transporte con los valores numéricos del ajuste circuital, para el cálculo del B se toma el área de la muestra de $28.27 \times 10^{-6} \text{m}^2$

2.3.2 Cálculo del coeficiente de difusión

En un proceso absorción de agua se calcula el coeficiente de difusión con la ecuación 1.7 [14-17], el τ es el tiempo que toma la muestra para saturar y se obtiene anticipadamente con el cálculo del B^2 encontrando en los ajustes circuitales de los barridos tomados al inicio del proceso de inmersión total [60, 70, 83, 84].

2.4. VALIDACION MECANISMO Y FALLA ANTICIPADA

La cámara acelerada opera con niebla salina que podrían incluir ciclos térmicos. Estas son variables que dan complejidad al modelo en CE y el MSBF aunque ya estén incluidos en este último. Un modelo bien planteado funciona si se simplifica según restricciones u opera con todos sus términos, lo importante es tener control de sus variables para que funcione correctamente. De esta manera buscando controlar las variables externas del transporte de agua a través de la película de EAE no se usa en este trabajo las pruebas de cámara acelera y a cambio se desarrolla el estudio de permutación de agua a temperatura ambiente y en agua destilada, considerando al agua como la verdadera causante de la falla por transporte de materia en la película [87].

La curva resultante en la prueba de absorción de agua será usada para cotejar los resultados obtenidos con las pruebas de EIS permiten plantear un Mecanismo de transporte en CE y correspondiente a los fenómenos que ocurren en la película. Los parámetros del CE permiten calcular anticipadamente la predicción de la falla y el coeficiente de difusión los cuales serán validados con pruebas de permeación de agua y el MSBF, donde deben coincidir los tiempos de saturación con los anticipados por los valores numéricos del CE y este último a su vez, debe ser correspondiente con los comportamientos de la descripción del MSBF.

2.4.1 Permeación de agua en la EAE validación de la falla por saturación

El estudio de permeación de agua permite relacionar la cantidad máxima de agua que puede absorber un recubrimiento en función del tiempo [80, 87]. Para realizar esta prueba se procede con recortes de la película EAE de aproximadamente 2,5cm*2,5cm y de 400 μ m de espesor mostradas en la figura 2.1, los cuales fueron medidos con un pie de rey digital. Los recortes de las muestras se hicieron con tijeras, se manipularon con pinzas y se llevaron a inmersión total en 7 gramos de agua destilada obtenida en el laboratorio de Electroquímica de la facultad de minas. Estos materiales se observan en la figura 2.2.



Figura 2.3 Materiales para la permeación de agua de la película EAE.

Esta prueba de permeación de agua también es conocida como prueba inmersión estática y se considera como un método estándar que evalúa la resistencia al agua de las películas. Las muestras se sumergen en agua destilada a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, la película se encuentra expuesta al agua por todas las caras.

Se realiza pesados periódicos en intervalos de tiempo periódicos para los cuales se retira el agua superficial en un secado rápido con servilleta y se procede a pesar para hacer el cálculo del porcentaje de agua en la película relacionarlo con el tiempo según la ecuación 1.2.

Para obtener una curva similar de absorción de agua como la figura 1.5 para la EAE se procede el registro de los pesos de las muestras cada 24 horas inicialmente en una balanza de precisión, se calcula el porcentaje de agua en la película respecto al peso inicial de

0.2002 gramos relacionarlo con el tiempo según la ecuación 1.2. Es importante recalcar que para el pesado de las muestras se debe retirar el agua superficial de la muestra y que fueron muestras por triplicado para obtener una mayor confiabilidad en las medidas.

La curva de absorción debe tener la forma como las mostradas en las figuras 1.4 y 1.5, en estas se obtiene el tiempo de saturación cuando los valores en el eje vertical sean aproximados a una constante en el tiempo, este τ debe ser similar al encontrado anticipadamente por los cálculos en la predicción de la falla con los valores del Mecanismo de transporte con el CE, validando así el método para anticipar la vida útil de un recubrimiento por saturación.

2.4.2 Simulación del MSBF y validación teórica de la falla por saturación

Para la simulación del MSBF se usa el programa STELLA versión 8.0, el cual es una herramienta de modelado de sistemas para la educación y la investigación. Permite crear rápidamente diagramas de bloques de un sistema que se pueden simular el paso del tiempo. Los modelos STELLA permiten una interacción amigable de la forma cómo funciona un sistema, lo que entra en el sistema, como estos insumos afectan el sistema, y cuáles son los resultados. Esto, a partir de la construcción de diagramas de bloques y flujos de manera conceptual e intuitivamente obteniendo más rápido el desarrollo de modelos de sistemas que le ayudan a comprender mejor el sistema y su respuesta al entorno [86].

La simulación se hace de acuerdo con las condiciones de la película libre EAE, sin aditivos ni pigmentos, en un entorno de laboratorio a temperatura ambiente en 7 gramos de agua destilada. Estas restricciones son aplicadas al MSBF representado en los balances de masa y energía de las ecuaciones 1.4 a 1.7, dejando por fuera de la simulación todos los flujos que no son de color negro, este último correspondiente al flujo de agua en la película de EAE. La simulación se corre para 2000 horas en una solución de series de tiempo para encontrar gráficamente la relación entre el agua acumulada en el recubrimiento con el paso del tiempo [45].

Este modelo debe dar una respuesta similar a la obtenida con las pruebas de saturación, además de la validación del cálculo anticipado del coeficiente de difusión y que debe ser similar al encontrado anticipadamente por los cálculos en la predicción de este con los valores del Mecanismo de transporte con el CE, validando nuevamente el método para anticipar la vida útil de un recubrimiento por saturación. Este a su vez debe ser correspondiente con lo planteado en el Mecanismo de transporte en un arreglo coherente de sus componentes y su respectiva interpretación, dando así una validación al mecanismo propuesto anticipadamente en las etapas iniciales del proceso de absorción de agua.

3. . RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas EIS para la película de EAE en diagramas Nyquist para los días 12-14 y 28-32 de inmersión total. Le acompaña la interpretación del Mecanismo de transporte para los diagramas obtenidos a través de su CE. En este aparecen elementos de difusión a través del parámetro Warburg, el cual permite calcular el coeficiente de difusión D de agua en la película y el correspondiente cálculo de la falla del recubrimiento desde las propiedades de barrera, vista como el transporte de agua en la película. Finalmente se validan los resultados anteriores con las pruebas de permeación de agua en inmersión total de la película EAE y la simulación del MSBF a las condiciones en que estuvo sometido el recubrimiento como película libre. Finalmente, se correlacionan todos los resultados anteriores.

3.1 EIS en la película de EAE

Los barridos de impedancia se realizaron desde 0.03 Hz hasta 150KHz y se reportan en diagramas de Nyquist para los días 10 y 14 en la figura 3.1 y para los días 28 y 32 en la figura 3.2.

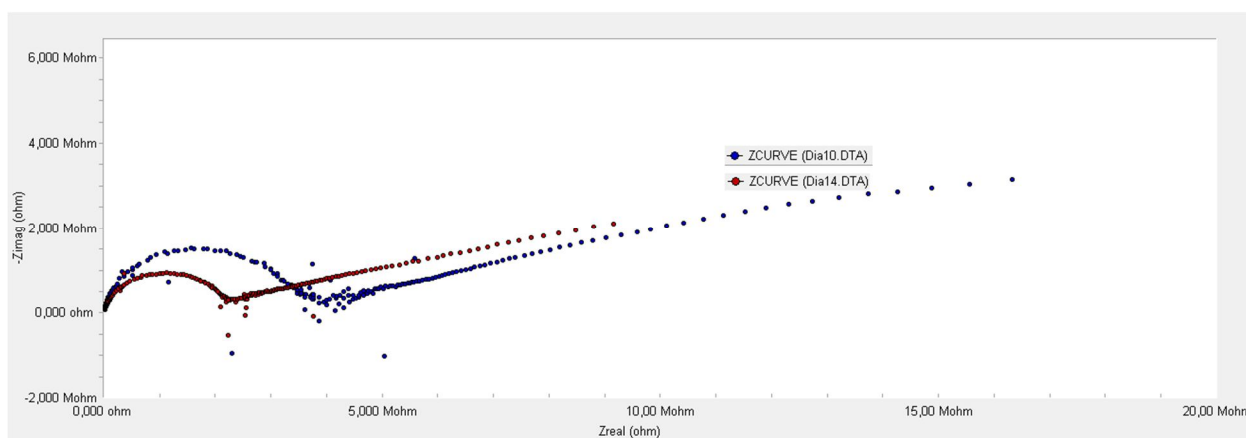


Figura 3.1. Diagrama de Nyquist para una película EAE en los días 10 y 14 de inmersión total en agua destilada.

En la figura 3.1 se observan una curva azul correspondiente al día 10 y en color rojo para el día 14, se aprecia para cada barrido un semicírculo muy definido a altas frecuencias y se asocia a los cambios en el bulto del recubrimiento y que circuitalmente es representado como un circuito RC en paralelo. Por su parte la forma recta a bajas frecuencias se asocia a un fenómeno de difusión. Se observa para ambas curvas un ruido alrededor de los 100Hz donde se empalman la parte recta y el semicírculo, siendo más intenso para la curva azul que tiene menos concentración de agua.

La curva correspondiente al día 10 es más abierta que la del día 14, la razón es que con el paso de los días se aumenta la cantidad de agua en la película y se ve reflejado en una disminución de la impedancia como un aumento de la capacitancia debido al incremento

en la concentración de agua en la película y paralelamente a una disminución de la resistencia de la película al flujo de carga ya que el aumento del agua en la misma permite una mayor movilidad de carga en la película reflejada como un aumento en la corriente que atraviesa el recubrimiento y por ende como una caída en la resistencia del mismo.

Es importante notar que mientras el semicirculo disminuye sus valores en R y aumenta en C mostrándose más cerrada con el paso del tiempo la forma recta también se desplaza hacia las altas frecuencias conservando la misma tendencia y con la misma pendiente. Esta, muestra ser diferente de 45° lo cual indica ser un Warburg finito o de circuito abierto, incluso podría ir acompañado de otros elementos circuitales.

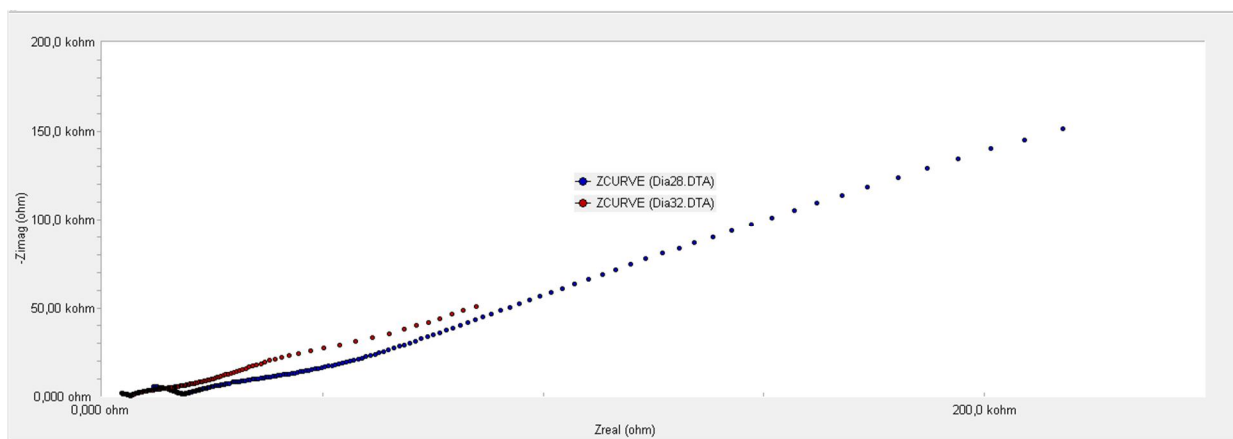


Figura 3.2. Diagrama de Nyquist para una película EAE en los días 28 y 32 de inmersión total en agua destilada.

En la figura 3.2 se observan los diagramas de Nyquist para los días 28 y 32, en general, se aprecia el mismo comportamiento que en la figura 3.1, aunque las curvas se encuentran más desplazadas hacia las altas frecuencias debido a que la concentración de agua en el recubrimiento es mayor que para los días 10 y 14. Es importante recalcar que el ruido en las curvas de los días 10 y 14 alrededor de los 100Hz ha desaparecido con el aumento de la concentración de agua como lo muestran las curvas de los días 28 y 32.

En general se aprecia reproducibilidad en ambas figuras ya que las variaciones de las curvas son únicamente en los parámetros circuitales pero no en la aparición o desaparición de nuevos elementos circuitales. Esto muestra una consistencia en el mecanismo del proceso de absorción de agua como una constante, con un semicírculo que representa al bulto de la película EAE en forma de un circuito RC paralelo y una zona lineal que se asocia a la transporte de agua a través de la superficie de la película y que corresponde a un elemento Warburg.

Hasta el momento el mecanismo protector según la tendencia de las curvas en las figuras 3.1 y 3.2 se podría asociar rápidamente a un circuito Randles como lo reporta la literatura para una película libre, pero solo es posible definir un mecanismo con soporte a través de un ajuste circuital como se muestra a continuación.

3.1.1 Mecanismo de transporte de agua de una película libre de EAE

Se escoge arbitrariamente el barrido del día 14 para el ajuste circuital, el cual se muestra en el diagrama de Nyquist de la figura 3.1 en color azul. El mecanismo representado en un CE, muestra una configuración en cascada donde aparece un elemento Warburg el cual parece ajustarse a un circuito Randles y que se ilustra en la figura 3.3. Este circuito muestra un buen ajuste para las altas frecuencias pero no sucede lo mismo para las bajas frecuencias mostrando la necesidad de agregar elementos al circuito propuesto inicialmente.

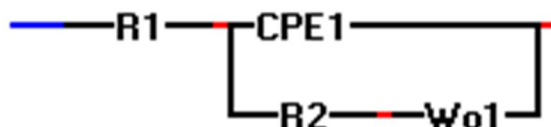


Figura 3.3. Circuito Randles para la simulación y ajuste del barrido de impedancia del día 14 de una película libre de EAE.

Cuando se hicieron las pruebas preliminares se encontró la tendencia a dos semicírculos en el diagrama de Nyquist y que posiblemente sea la indicación para agregar un RC paralelo en cascada al Randles de la figura 3.3. Este circuito muestra una mejora en el ajuste circuital pero se hace necesario agregar más elementos al nuevo circuito propuesto mostrado en la figura 3.4.

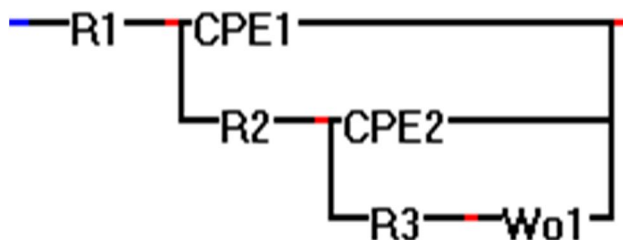


Figura 3.4. Circuito Randles modificado con un RC paralelo en cascada para la simulación y ajuste del barrido de impedancia del día 14 de una película libre de EAE.

Al CE equivalente de la figura 3.4 se le agrega una $R4$ en paralelo la cual permite bajar la pendiente de la simulación en las bajas frecuencias acercándose bastante a la curva experimental (Color rojo), este nuevo circuito es el usado para el FIT entre la curva experimental y la simulación circuital correspondiente al CE de la figura 3.5.

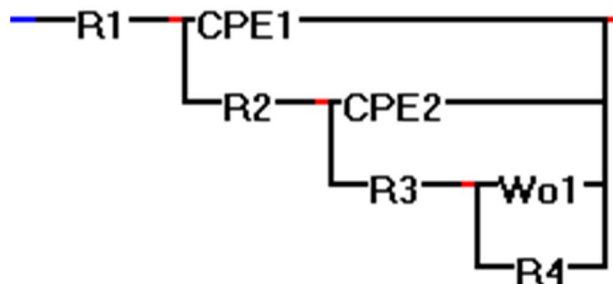


Figura 3.5. Mecanismo protector de una película EAE en forma de CE para el día 14 de inmersión total en agua destilada.

Los valores de los elementos circuitales arrojados en el ajuste son los siguientes:

Tabla 3.1. Valores numéricos de los elementos circuitales que representan el mecanismo protector de una película libre de EAE

R1	0
R2	2200000
R3	1500000
R4	6000000
P1	4,52E-11
n1	0,92
P2	5,5E-08
n2	0,6
Wor1	1400000
Woc1	4,75

Con los valores de la tabla 1 se corre el modelo circuitual y se superpone con la curva experimental como se muestra en la figura 3.4. La curva experimental de impedancia en color rojo y la simulación en color azul para los valores de la tabla 3.1 del CE. La simulación del ajuste circuitual es bastante buena, pues se aproxima considerablemente a la curva experimental mostrada en color rojo.

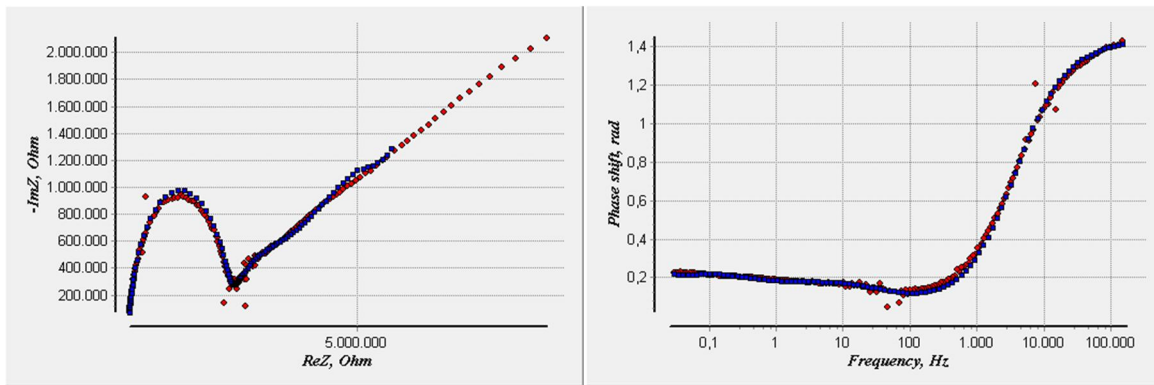


Figura 3.6 Simulación del ajuste circuital para el mecanismo de la figura 3.3. A la izquierda diagrama de Nyquist y a la derecha Bode fase.

En la tabla 3.1 se encuentran los valores numéricos de la simulación de la figura 3.6 correspondientes al modelo en CE plateado en la figura 3.5. Se tiene para $R1$ un valor numérico de cero el cual se asocia a la resistencia de la solución cuando se hacen pruebas de impedancia en inmersión, pero en este caso impedancia se realiza secando el agua superficial de la película y por ello $R1=0$. La $R2$ se relaciona con la resistencia del bulto para el día 14, la cual va disminuyendo su valor con el aumento en la concentración de agua en la película EAE. El $CPE1$ se asocia a la capacitancia de la película y se incrementa con la acumulación de agua en el recubrimiento, para este día particular toma un valor de $45.2 \cdot 10^{-12} F$. El $n1=0.92$ indica una superficie muy homogénea, con pocas imperfecciones y con tendencia a la idealidad. Por otro lado la $R3$ y $CPE2$ se han asociado a la interfase superficial que posiblemente sea del conjunto de poros del material con valores de $1.5 M\Omega$ y $55 \cdot 10^{-9} F$ respectivamente, este último con un $n2=0.65$ el cual se interpreta como una alta irregularidad superficial muy cercano de comportarse como un elemento difusivo. El $R4=6 M\Omega$, se asocia a una resistencia del transporte de por migración debido a que el agua no es perfectamente conductora, manifestándose como un fenómeno paralelo al elemento de difusión. Finalmente, El $Wo1$ es un Warburg de circuito abierto el cual se ajusta circuitalmente a través de dos parámetros: $Wor1=1.4 M\Omega$ y el $Woc1=4.75 s^{1/2}$, este último es el parámetro temporal que permite anticipar la falla y cuyos cálculos se muestran a continuación [22, 84, 85]

3.1.2 Cálculo anticipado de la falla del recubrimiento

El Warburg de circuito abierto Wo presenta como parámetro temporal al $Woc1$ el cual es de $4.75 s^{1/2}$, valor correspondiente por cm^2 de película [40, 41, 82]. Al hacer la conversión de unidades a m^2 dividiendo el $Woc1$ por el área real de una de las caras $28,27 \cdot 10^{-6} m^2$ se obtiene $1679,965 S^{1/2}$. Elevando este resultado se tiene que $\tau=2822282,12 S$. Finalmente se hace la conversión de segundos a días dividiendo el último resultado por 86400 S y se llega como resultado final a un $\tau=32.66$ días.

El $\tau=32.66$ días (cálculo realizado con el barrido de impedancia en el día 14 de inmersión total) se interpreta como la anticipación de una falla por barrera de la película EAE al transporte de agua en su interior, y que se considera cuando ha logrado completamente la

saturación. Estos resultados son cotejados más adelante con las pruebas de absorción de agua y la simulación del MSBF.

3.1.3 Cálculo del coeficiente de difusión de la película de EAE

El coeficiente de difusión también se logra tener de manera anticipada usando el cálculo del τ desarrollado en la sesión anterior, con el barrido de impedancia para la película libre de EAE en el día 14 y aplicando la ecuación 1.3.

El espesor de la película libre de EAE es de $400\mu\text{m}$, elevando al cuadrado se tiene que $L=1.6*10^{-7}\text{m}^2$. Este resultado dividió entre el $\tau=2822282,12\text{ s}$, calculado en la sesión anterior da un coeficiente de difusión de agua en la película de EAE de $D=5.61*10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$. Este coeficiente será usado en la simulación del MSBF.

El valor calculado del coeficiente de difusión se encuentra cercano a los órdenes de magnitud encontrados en la literatura para difusión de líquidos en sólidos, los cuales son del orden de $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$. También se encontró en la literatura y en pruebas preliminares que el coeficiente de difusión puede variar según los aditivos que se agreguen de acuerdo a las necesidades de las casas comerciales y la finalidad del consumidor [44, 54, 87, 94]

3.2 Absorción de agua de una película libre de EAE

Para el estudio del transporte de agua en la película libre de EAE se usan muestras por triplicado de aproximadamente $2.5\text{ cm}*2.5\text{ cm}$ y $400\mu\text{m}$ de espesor en inmersión total de agua destilada como lo muestra la figura 3.7

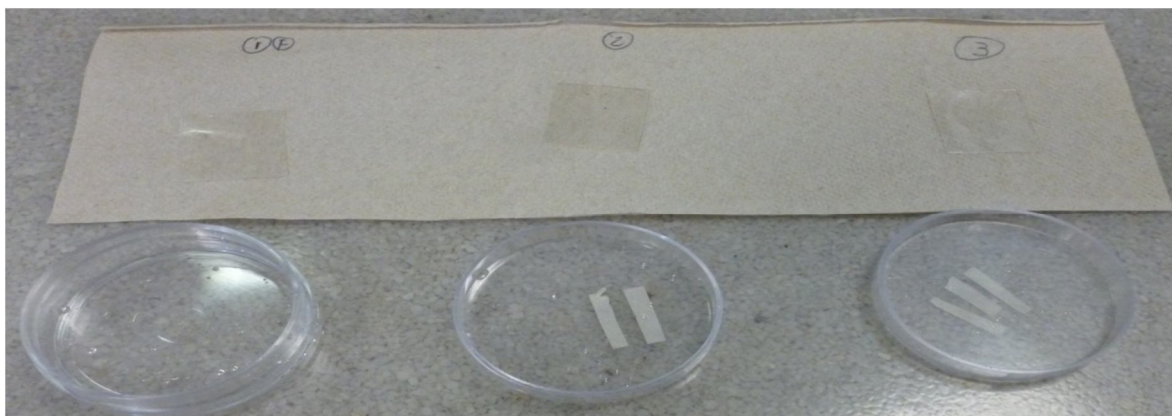


Figura 3.7. Muestras por triplicado de película libre de EAE de $400\mu\text{m}$ de espesor para inmersión total de agua destilada.

La curva de permeación de agua de la figura 3.8 se construyen con datos de peso de la película EAE a diferentes tiempos de exposición al agua destilada en inmersión total, la

gráfica reporta en el eje horizontal el tiempo y en el vertical el porcentaje peso calculado con la ecuación 1.1.

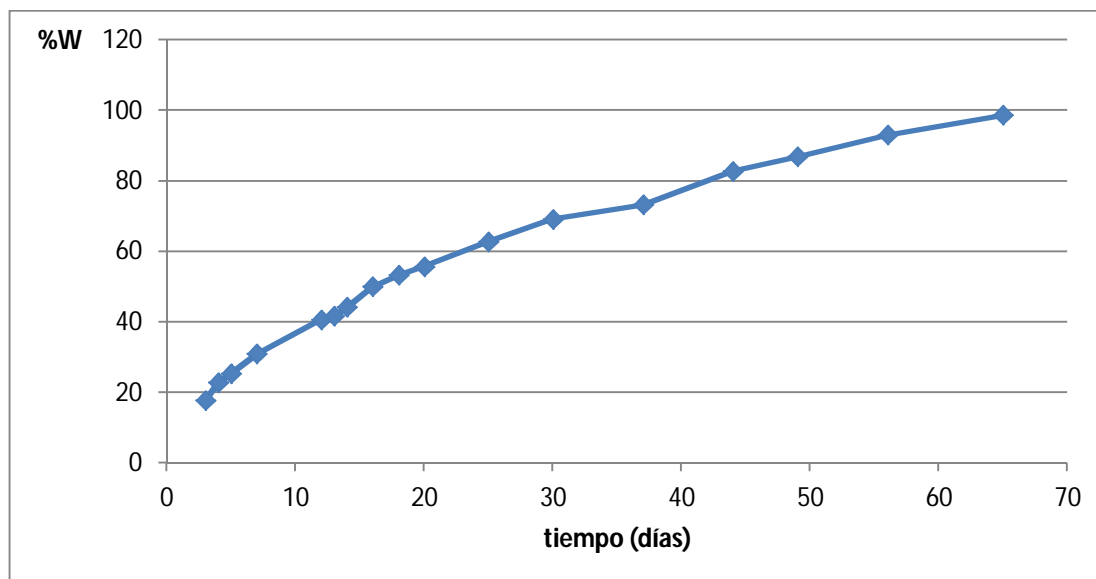


Figura 3.8. Curva de absorción de agua de una película EAE para 65 días de una muestra de 400 μ m de espesor.

En la figura 3.8 se aprecia claramente una zona de saturación de agua en la película entre los días 30 y 37 y que corresponde a un 75 % del aumento del peso inicial de la película antes de la inmersión. En la literatura, esta primera zona antes de la saturación se aproxima a un comportamiento lineal y se asocia a una difusión tipo Fick, la otra zona es la que inicia inmediatamente después de la primera saturación en el día 37, es un proceso de difusión más lento asociado a difusión no Fick, el cual también es conocido como una difusión anómala [14, 60, 70].

3.3 Simulación del MSBF

La simulación se corre STELLA 8.0, programa usado para modelado conceptual, donde se construyen sistemas a partir de bloques y flujos, que para este caso en particular se reportan los resultados en una cantidad acumulada de agua. La simulación se corre en gramos para la masa, metros para las dimensiones y días para el tiempo. Se hace la conversión de unidades correspondiente para de coeficiente difusión en $m^2/hora$. Todo lo anterior con el fin de visualizar mejor la simulación y estimar rápidamente los resultados en horas y llevar su equivalente a horas de cámara acelerada para la futura validación en esta.

3.4 Condiciones de laboratorio para correr el MSBF

El MSBF construido con las ecuaciones de conservación de masa y energía (ecuaciones 1.4 a 1.10), se aplica en la película de EAE de 400 μ m de espesor sobre una superficie de vidrio. La película se somete a inmersión unidireccional en forma de disco con área de 0.2827*10⁻⁴ m² y una concentración de agua de 7.2 *10⁵ gr/m³. Estas condiciones de la película se ilustran en la figura 3.9, y según las condiciones de laboratorio se plantean las siguientes consideraciones:



Figura 3.9. Montaje experimental para una película de EAE en inmersión unidireccional sobre una superficie de vidrio.

- La película de EAE no contiene aditivos, por ello la única barrera para el transporte de masa es la ofrecida por el recubrimiento.
- Se considera el transporte de masa en el recubrimiento en forma perpendicular a la superficie de exposición con el agua destilada.
- Se desprecia la dilatación en la película durante el proceso de absorción de agua.
- El proceso se desarrolla a temperatura ambiente, por ello también se desprecia la dilatación por ciclos térmicos y el cambio en la cinética del transporte por cambios en la temperatura del proceso.
- Se desprecia la contracción de la película por evaporación del agua y solventes constituyentes iniciales del recubrimiento.
- No hay movimientos por convección al interior de la pintura (solo difusión).
- No hay aditivos que generen reacciones químicas
- Los cambios de presión del entorno y en la película son despreciables por la pequeña cantidad de agua usada en la inmersión
- No hay iones presentes ya que el proceso de inmersión se hace con agua destilada.

Con lo anterior, los flujos de masa y energía de las ecuaciones 1.4 a 1.10 se simplifican en la ecuación 3.1 y su vez como la 3.2 para una difusión tipo Fick de agua en la película de EAE.

$$\frac{dM_{total}}{dt} = \dot{m}_2 \quad (3,1)$$

$$\frac{dM_{total}}{dt} = -A * \left[D_{2,p} \left(\frac{\rho_2 - \rho_{2,p}}{l_p} \right) \right] \quad (3,2)$$

Donde \dot{m}_2 es el flujo de agua del entorno hacia el recubrimiento dM/dt es la cantidad de agua acumulada en la película con el tiempo, A es el área transversal de la película expuesta al entorno húmedo, D es el coeficiente de difusión calculado en el apartado 3.1.3, l_p es el espesor del recubrimiento, ρ_2 y $\rho_{2,p}$ son las concentraciones masa del agua en el entorno y en la película respectivamente

Por su parte el MSBF de la figura 1.6 también simplifica a una transferencia de agua unidireccional como se ilustra en la figura 3.10.

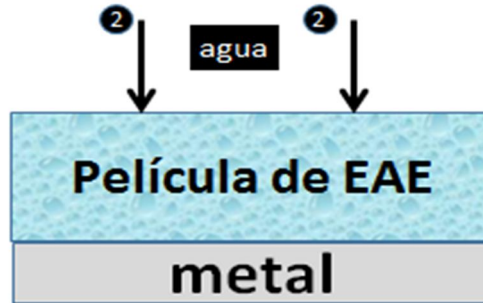


Figura 3.10. Representación del transporte unidireccional de agua para una película de EAE aplicada.

La figura 3.11 muestra una simulación de 5000 horas, en esta se observa una saturación poco mayor a las 2000 horas, correspondiente a 83.33 días de inmersión unidireccional de agua destilada.

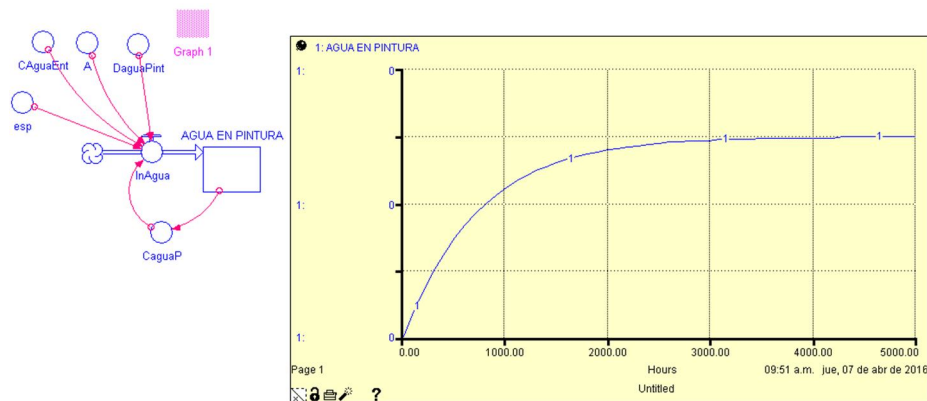


Figura 3.11. Cantidad de agua acumulada en una película libre de EAE de 400 μ m de espesor para 2000 horas de simulación.

Si se revisa nuevamente la figura 3.8, la saturación que se observa entre los días 30 y 37 se obtienen para una película libre, donde hay difusión por las caras superior e inferior y las laterales de la película libre de EAE en inmersión total, siendo determinante la difusión por las caras superior e inferior respecto a las laterales, es decir que el tiempo de saturación de la simulación de la figura 3.11 debe ser aproximadamente el doble que el valor calculo con el parámetro Warburg el cual fue de 32.66 días, lo cual es menos de la mitad 83.33 días lo cual indica que los efectos de transporte lateral en la inmersión total deben ser incluidos para una mejor correlación entre las pruebas. .

La validación de este montaje unidireccional está en proceso, se realizaron preliminares para el mismo y se espera llegar a los 83.33 días obtenidos por la simulación y encontrar una validación exitosa.

Finalmente si el MSBF se relaciona con el mecanismo anticipado de la figura 3.3, se pueden llegar a información valiosa para interpretación en los estudios de anticorrosivos y recubrimientos en general, ya que se pueden presentar mezcla de fenómenos de reacción con los del transporte, que en ocasiones son difíciles de percibir con EIS a menos que se tenga suficiente información de los fenómenos, variables del entorno y composición de las películas, y que el MSBF ampliaría conceptualmente los detalles de los mismos para ayudar a la interpretación de los barridos de impedancia. Por su parte la técnica EIS es fundamental para plantear mecanismo de procesos como el caso de este trabajo con los 3 tipos de Warburg y que fue clave el ajuste a un Warburg infinito como un posible mecanismo del como ocurre el transporte en la película, además de proporcionar datos para calcular el tiempo de saturación para un transporte Fick.

CONCLUSIONES

Las pruebas de EIS sobre una película libre de EAE en las etapas iniciales e intermedias del proceso de absorción de agua hacen posible modelar, caracterizar y predecir el inicio del proceso de falla de manera anticipada en un recubrimiento, es decir, sin tener que esperar hasta un avanzado deterioro de la barrera al transporte de agua proporcionada por el recubrimiento.

El mecanismo de la figura 3.5 muestra ser constante durante el proceso de absorción de agua, es decir, mientras controle la transferencia de masa. Esto, soportado en las figuras 3.1 y 3.2 que muestran el mismo comportamiento con el paso de los días y la absorción de agua en la película. Este mecanismo da cuentas del tipo de transporte y que para el caso de la película EAE es un W_o . Este último permite realizar cálculos anticipados del coeficiente de difusión y de la falla por saturación que se muestran con detalle en la sesión 3.1.2 y 3.1.3.

Los resultados de los estudios de protección a la corrosión y deterioro de recubrimientos por propiedades de barrera se pueden obtener más rápidamente con la metodología de película libre aplicando pruebas de IE en las etapas iniciales e intermedias en los test de desempeño como lo muestran las figuras 3.1 y 3.2 ya que aparecen zonas lineales a bajas frecuencias que indican fenómenos de difusión de masa a través del recubrimiento y con el cual se puede se aproximar de manera anticipada la falla por saturación de agua.

El MSBF usado sobre una película libre de EAE y sus condiciones con el entorno muestra una respuesta coherente y muy aproximada a los resultados de absorción de agua en el recubrimiento (figura 3.8) y al mecanismo de la figura 3.5, siendo este último más detallado y particular para la película libre de EAE en la forma del como ocurre el transporte en la película y de los fenómenos en la interfase película/medio representados como CPE_2 y R_3 en la figura 3.5. Sin embargo los balances de masa y energía hace posible caracterizar el comportamiento de una película cualquiera en forma general según sus componentes y condiciones a las que estará sometida una película, permitiendo conceptualizar y dilucidar los fenómenos que allí ocurren y realizar una correcta interpretación del mecanismo. Por lo tanto ambos modelos, en CE y el MSBF deben ir de la mano en el estudio del desempeño de un recubrimiento.

Los resultados del mecanismo de la figura 3.5 y el MSBF de la figura 3.11 fueron validados con la saturación entre los días 30 y 37 mostrados en la figura 3.5 la cual muestra una consistencia, articulación y complementariedad del mecanismo en CE y el MSBF para predecir, modelar y caracterizar una película libre de EAE.

SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES

1. Buscar un método para mejorar la señal en los primeros 10 días. Las posibilidades para esto serán aumentar el campo eléctrico de la señal de perturbación (sin sacrificar linealidad) y que no supere los 0.7 V para evitar electrólisis del agua en la muestra. Otra opción para esto es cambiar el valor del nivel DC haciendo tanteos con valores diferentes de cero. Para esto se sugiere como una opción usar la misma metodología pero con inmersión en una solución de NaCl o alguna otra solución conductora., tal que la muestra sea más conductora con la misma cantidad de agua absorbida.
2. Los estudios de teoría circuital en particular los filtros pasa bajos, pasa altos, pasa banda, entre otros, podrían ayudar a explicar y relacionar las curvas experimentales de IE con los circuitos más probables basados en argumentos de balances de energía.
3. Queda de manifiesto una oportunidad para mejorar los modelos circuitales con el fin de un mejor ajuste con las curvas experimentales que se puedan presentar en un sistema real de potencial aplicación con la técnica de impedancia. Esto se podría abordar desde los conceptos de la CPE y el W los cuales todavía les falta claridad respecto a la física que ellos esconden.
4. Hacer mediciones de los cambios del espesor y de área para apoyar y complementar lo encontrado en literatura de sobre las difusiones Fickeana sin hinchamiento y las no Fickeanas con hinchamiento. Estos podrían alimentar correctamente el MSBF y simular desde las leyes de conservación y conceptualmente los fenómenos de transporte en la materia

REFERENCIAS

- [1] Roberge, P. R. (1999). Handbook of corrosion engineering. New York McGraw-Hill 1999.
- [2] Manual de recubrimientos para metal. (2002). [Bogotá] [s. n.] 2002.
- [3] Rodriguez, M. T. (2004). Formulacion y evaluacion de imprimaciones epoxis anticorrosivas, curables a temperatura ambiente. (Tesis de doctorado). Universitat Jaume. Castellon.
- [4] Cachet, C., Ganne, F., Maurin, G., Petitjean, J., Vivier, V., & Wiart, R. (2001). EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulfate medium. Part I: bulk zinc. *Electrochimica Acta*, 47509-518. doi:10.1016/S0013-4686(01)00740-X.
- [5] Galliano, F., & Landolt, D. (2002). Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel. *Progress In Organic Coatings*, 44217-225. doi:10.1016/S0300-9440(02)00016-4.
- [6] Mahdavian, M., & Attar, M. (2006). Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: Phase angle at high frequencies. *Corrosion Science*, 484152-4157. doi:10.1016/j.corsci.2006.03.012.
- [7] Deflorian, F., & Rossi, S. (2006). An EIS study of ion diffusion through organic coatings. *Electrochimica Acta*, 51(Electrochemical Impedance Spectroscopy Selection of papers from the 6th International Symposium (EIS 2004) 16-21 May 2004, Cocoa Beach, FL, USA), 1736-1744. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.145.
- [8] Zheludkevich, M., Yasakau, K., Bastos, A., Karavai, O., & Ferreira, M. (2007). On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings. *Electrochemistry Communications*, (10), 2622.
- [9] Ocampo Carmona L. M. (2013). Apuntes de clase, fundamentos de corrosion. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. Medellin.
- [10] Molina, P.A. (2011). Estudio avanzado de corrosión: Análisis del estado de corrosión de un edificio modernista de Barcelona y estudio de mecanismos de protección basados en recubrimientos orgánicos (tesis de trabajo final de carrera). Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona. Barcelona.
- [11] "Marzo, R.I. (2010). EFECTO DEL TIPO Y CONTENIDO DE ACEITES ESENCIALES SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y BARRERA DE PELÍCULAS COMESTIBLES BASADAS EN ZEÍNA. Universidad Pública de Navarra."
- [12] Huang, Q., Hui, R., Wang, B., & Zhang, J. (2007). Review: A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis. *Electrochimica Acta*, 528144-8164. doi:10.1016/j.electacta.2007.05.071.
- [13] Kittel, J., Celati, N., Keddani, M., & Takenouti, H. (2001). New methods for the study of organic coatings by EIS. New insights into attached and free films. *Progress In Organic Coatings*, 4193-98. doi:10.1016/S0300-9440(00)00155-7.
- [14] van der Wel, G., & Adan, O. (1999). Review: Moisture in organic coatings — a review. *Progress In Organic Coatings*, 371-14. doi:10.1016/S0300-9440(99)00058-2.
- [15] "L.R. Grace, M.C. Altan. (2012). Characterization of anisotropic moisture absorption in polymeric composites using hindered diffusion model. *Composites: Part A* 43, 1187-1196."
- [16] X.J. Fan, S.W.R. Lee, Q. Han. (2009). Experimental investigations and model study of moisture behaviors in polymeric.

- [17] Shirangi, M.H., Fan, X. J., Michel, B.(2008). Mechanism of Moisture Diffusion, Hygroscopic Swelling and Adhesion Degradation in Epoxy Molding Compounds.IMAPS 2008-41st International Symposium on Microelectronics, p. 1-8.
- [18] Jorgensen, G., Terwilliger, K., DelCueto, J., Glick, S., Kempe, M., Pankow, J., & ...McMahon, T. (2006). Moisture transport, adhesion, and corrosion protection of PV module packaging materials. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 902739-2775. doi:10.1016/j.solmat.2006.04.003
- [19] Díaz, I., Chico, B., de la Fuente, D., Simancas, J., Vega, J., & Morcillo, M. (2010). Corrosion resistance of new epoxy-siloxane hybrid coatings.A laboratory study. *Progress In Organic Coatings*, 69278-286. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.06.007.
- [20] Mendoza, F. J., Duran, R. R., Genesca, LL. J(). ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN CORROSIÓN. *NotasFacultad de Química, UNAM*.
- [21] Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage.
- [22] "Elixir W. Barrera1, Orlando Fernández1, Enrique Veral, Cesar A. Ortíz1.(2006).SIMULACIÓN DE FUNCIONES DE TRANSFERENCIA PARA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).REVISTA COLOMBIANA DEFÍSICA, VOL. 38, No. 3."
- [23] Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.(2015).Recuperado de: <http://www.gamry.com>.
- [24] Loveday, D., Peterspm, P., & Rodgers, B. (2004). Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy part 2: Application of EIS to coatings. *JCT Coatingstech*, 1(10), 88-93.
- [25] "Cogger,N.D.Evans, N.J.(1999).An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement.Technical Report No. 6."
- [26] Piratoba,M. U., Mariño, C. A., Olaya, F. J. J. (2010) IMPEDANCIA ELETROQUÍMICA- INTERPRETACIÓN DE DIAGRAMAS TÍPICOS CON CIRCUITOS EQUIVALENTES.*Dyna*, AÑO 77, Nro. 164, pp.69-75.
- [27] Bedoya, L. F. E., Calderon, G. J. A.(). ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA PARA LA EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE PINTURAS.Grupo de Corrosión y Protección, Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales - CIDEMAT. Universidad de Antioquia.
- [28] Reyes-Mercado, Y., Rodriguez-Gomez, F. J., & Duda, Y. (2007). Effect of the acrylic acid content on the permeability and water uptake of latex films.doi:10.1007/s00396-008-1838-6
- [29] Wang, C., Han, W., Tang, X., & Zhang, H. (2012). Evaluation of Drug Release Profile from Patches Based on Styrene--Isoprene--Styrene Block Copolymer: The Effect of Block Structure and Plasticizer. *AAPS Pharmscitech*, (2), 556.
- [30] Zhang, J., Hu, J., Zhang, J., & Cao, C. (2004). Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS. *Progress In Organic Coatings*, 51145-151. doi:10.1016/j.porgcoat.2004.08.001.
- [31] Buonocore, G., Del Nobile, M., Di Martino, C., Gambacorta, G., La Notte, E., & Nicolais, L. (2003). Modeling the water transport properties of casein-based edible coating. *Journal Of Food Engineering*, 6099-106. doi:10.1016/S0260-8774(03)00022-0
- [32] Hinderliter, B. R., & Croll, S. G. (2009). Simulation of transient electrochemical

impedance spectroscopy due to water uptake or oxide growth. *Electrochimica Acta*, 545344-5352. doi:10.1016/j.electacta.2009.03.084.

[33] Rezaei, F., Sharif, F., Sarabi, A., Kasirih, S., Rahmanian, M., & Akbarinezhad, E. (2010). Evaluating water transport through high solid polyurethane coating using the EIS method. *Journal Of Coatings Technology And Research*, (2), 209.

[34] Kolek, Z. (1997). Characterization of water penetration inside organic coatings by capacitance measurements. *Progress In Organic Coatings*, (4), 287. doi:10.1016/S0300-9440(97)00006-4.

[35] Dornbusch, M. (2008). The use of modern electrochemical methods in the development of corrosion protective coatings. *Progress In Organic Coatings*, 61(Coatings Science International 2007), 240-244. doi:10.1016/j.porgcoat.2007.09.035.

[36] Perez, C., Collazo, A., Izquierdo, M., Merino, P., & Novoa, X. (1999). Characterisation of the barrier properties of different paint systems. Part I. Experimental set-up and ideal Fickian diffusion. *Progress In Organic Coatings*, 36102-108. doi:10.1016/S0300-9440(99)00030-2.

[37] Chico, B., Galván, J., de la Fuente, D., & Morcillo, M. (2007). Electrochemical impedance spectroscopy study of the effect of curing time on the early barrier properties of silane systems applied on steel substrates. *Progress In Organic Coatings*, 6045-53. doi:10.1016/j.porgcoat.2007.06.007.

[38] Skale, S., Doleček, V., & Slemnik, M. (2007). Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings. *Corrosion Science*, 491045-1055. doi:10.1016/j.corsci.2006.06.027.

[39] Shreepathi, S., Bajaj, P., & Mallik, B. (2010). Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism. *Electrochimica Acta*, 555129-5134. doi:10.1016/j.electacta.2010.04.018.

[40] Electrochemical impedance spectroscopy. (2008). SciTech Book News.

[41] Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (2005). *Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.

[42] Himmelblau, D. M., & Rodríguez Huerta, J. L. (1988). *Balances de materia y energía* (4a ed.). México [etc.]: Prentice-Hall Hispanoamericana.

[43] Reklaitis, G. V., & Schneider, D. R. (1983). *Introduction to material and energy balances*. New York [etc.]: John Wiley & Sons.

[44] Çengel, Y. A., & Ghajar, A. J. (2011). *Transferencia de calor y masa, fundamentos y aplicaciones: Yunus A. Çengel y Afshin J. Ghajar* (4a. ed.--.). México D.F.: McGraw Hill.

[45] Palmer, R. (2015). Basic Introduction to STELLA II. Recuperado de: <http://www.ce.washington.edu/~palmer/classes/CEWA557/Readings/STELLAIntro>.

[46] Jaehne, E., Oberoi, S., & Adler, H. P. (2008). Ultra thin layers as new concepts for corrosion inhibition and adhesion promotion. *Progress In Organic Coatings*, 61(Coatings Science International 2007), 211-223. doi:10.1016/j.porgcoat.2007.09.044.

[47] Cámara de pruebas de corrosión de niebla salina / horizontal. (2015). Recuperado de <http://www.directindustry.es/prod/weiss-technik/camaras-para-prueba-de-corrosion-de-niebla-salina-20140-44663.html>.

[48] "Liquid epoxy resin floor covering / waxed concrete look / waxed / self-levelling MARIPOX® 2510. (2015). Recuperado de: <http://www.archiexpo.com/prod/maris-polymers/polymer-based-spray-applied-coatings-3933-271995.html>".

[49] Three-dimensional polymer coating. (2015). Recuperado de:

http://www.schott.com/nexterion/english/products/coated_slides/polymer.html?so=iberica&lang=spanish.

[50] "FICHA TECNICA DE PRODUCTOS(2015). Recuperado de: <http://www.inproquim.com/productos.html>"

[51] Zhang, X., Wang, F., & Du, Y. (2005). Protective performance of epoxy resin modified with coal tar coating studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Progress In Organic Coatings*, 53302-305. doi:10.1016/j.porgcoat.2005.03.010

[52] Lai, M., Chang, K., Yeh, J., Liou, S., Hsieh, M., & Chang, H. (2007). Advanced environmentally friendly anticorrosive materials prepared from water-based polyacrylate/Na+-MMT clay nanocomposite latexes. *European Polymer Journal*, 43(10), 4219-4228. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.05.008.

[53] Miskovic-Stankovic, V.), Dražić, D.), & Kačarević-Popović, Z.). (1996). The sorption characteristics of epoxy coatings electrodeposited on steel during exposure to different corrosive agents. *Corrosion Science*, 38(9), 1513-1523. doi:10.1016/0010-938X(96)00042-X.

[54] Steward, P., Hearn, J., & Wilkinson, M. (2000). An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances In Colloid And Interface Science*, 86195-267. doi:10.1016/S0001-8686(99)00037-8.

[55] Keddie, J. L., & Routh, A. F. (2010). *Fundamentals of Latex Film Formation*. [electronic resource] : Processes and Properties. Dordrecht : Springer Netherlands : Imprint: Springer, 2010.

[56] Kiil, S. (2006). Drying of latex films and coatings: Reconsidering the fundamental mechanisms. *Progress In Organic Coatings*, 57236-250. doi:10.1016/j.porgcoat.2006.09.003

[57] Chen, L., & Chen, S. (2004). Latex interpenetrating networks based on polyurethane, polyacrylate and epoxy resin. *Progress In Organic Coatings*, 49252-258. doi:10.1016/j.porgcoat.2003.10.010.

[58] Segedin, U., Burja, K., Malin, F., Skale, S., Znoj, B., Sket, B., & Venturini, P. (2013). The effect of a styrene-acrylic copolymer synthesized in a high-pressure reactor on the improved corrosion protection of a two-component polyurethane coating. *Materiali In Tehnologije*, 47(6), 707-714.

[59] Marchebois, H., Joiret, S., Savall, C., Bernard, J., & Touzain, S. (2002). Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and Raman spectroscopy. *Surface&CoatingsTechnology*, 157151-161. doi:10.1016/S0257-8972(02)00147-0

[60] Pérez, C., Collazo, A., Izquierdo, M., Nóvoa, X. R., & Merino, P. (1998). Estudio de la entrada de agua en pinturas de base agua: Comparación entre pintura aplicada y libre. *Revista De Metalurgia*, (Extra), 122.

[61] Backholm, J., Georén, P., & Niklasson, G. A. (2008). Determination of solid phase chemical diffusion coefficient and density of states by electrochemical methods: Application to iridium oxide-based thin films. *Journal Of Applied Physics*, 103(2), 023702. doi:10.1063/1.2831484.

[62] Backholm, J., Georén, P., & Niklasson, G. A. (2008). Determination of solid phase chemical diffusion coefficient and density of states by electrochemical methods: Application to iridium oxide-based thin films. *Journal Of Applied Physics*, 103(2), 023702. doi:10.1063/1.2831484.

[63] Harrington, D. A., & van den Driessche, P. (2011). Mechanism and equivalent

- circuits in electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 56(ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY), 8005-8013. doi:10.1016/j.electacta.2011.01.067.
- [64] Qu, D. (2003). Application of a.c. impedance technique to the study of the proton diffusion process in the porous MnO₂ electrode. *Electrochimica Acta*, 481675-1684. doi:10.1016/S0013-4686(03)00146-4.
- [65] Arenas, M. A., & de Damborenea, J. J. (2006). Mecanismos de corrosión e inhibición electroquímica del acero galvanorecocado. *Revista De Metalurgia*, (3), 165.
- [66] Farelas, F., Galicia, M., Brown, B., Nesic, S., & Castaneda, H. (2010). Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS. *Corrosion Science*, 52509-517. doi:10.1016/j.corsci.2009.10.007.
- [67] Fernández-Sánchez, C., McNeil, C. J., & Rawson, K. (2005). Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development. *Trends In Analytical Chemistry*, 2437-48. doi:10.1016/j.trac.2004.08.010
- [68] Shao, H.), Wang, J.), He, W.), Zhang, J.), & Cao, C.). (2005). EIS analysis on the anodic dissolution kinetics of pure iron in a highly alkaline solution. *Electrochemistry Communications*, 7(12), 1429-1433. doi:10.1016/j.elecom.2005.10.002.
- [69] Shreepathi, S., Bajaj, P., & Mallik, B. (2010). Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism. *Electrochimica Acta*, 555129-5134. doi:10.1016/j.electacta.2010.04.018
- [70] CALDERÓN-GUTIERREZ, J. A., & BEDOYA-LORA, F. E. (2014). BARRIER PROPERTY DETERMINATION AND LIFETIME PREDICTION BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF A HIGH PERFORMANCE ORGANIC COATING. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.
- [71] Zhang, J., Hu, J., Zhang, J., & Cao, C. (2004). Studies of impedance models and water transport behaviors of polypropylene coated metals in NaCl solution. *Progress In Organic Coatings*, 49293-301. doi:10.1016/S0300-9440(03)00115-2.
- [72] Castela, A., & Simões, A. (2003). An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation. *Corrosion Science*, 451631-1646. doi:10.1016/S0010-938X(03)00014-3.
- [73] Criado, C., Galán-Montenegro, P., Velásquez, P., & Ramos-Barrado, J. (2000). Diffusion with general boundary conditions in electrochemical systems. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 48859-63. doi:10.1016/S0022-0728(00)00188-1.
- [74] Bisquert, J., & Compte, A. (2001). Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 499112-120. doi:10.1016/S0022-0728(00)00497-6.
- [75] Zubielewicz, M., & Gnot, W. (2004). Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings. *Progress In Organic Coatings*, 49358-371. doi:10.1016/j.porgcoat.2003.11.001.
- [76] Shreepathi, S., Bajaj, P., & Mallik, B. (2010). Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism. *Electrochimica Acta*, 555129-5134. doi:10.1016/j.electacta.2010.04.018.
- [77] EchemAnalyst™ Software (2015). Recuperado de: <http://www.gamry.com/>
- [78] López, D., Simison, S., & de Sánchez, S. (2005). Inhibitors performance in CO₂

- corrosion. EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure. Corrosion Science, 47(Corrosion, Electrodeposition and Surface treatment of the 54th Annual Meeting of the ISE.), 735-755. doi:10.1016/j.corsci.2004.07.010.
- [79] Criado, C., Galán-Montenegro, P., Velásquez, P., & Ramos-Barrado, J. (2000). Diffusion with general boundary conditions in electrochemical systems. Journal Of Electroanalytical Chemistry, 48859-63. doi:10.1016/S0022-0728(00)00188-1.
- [80] Zhu, A., Cai, A., Yu, Z., & Zhou, W. (2008). Film characterization of poly(styrene-butylacrylate-acrylic acid)-silica nanocomposite. Journal Of Colloid And Interface Science, 32251-58. doi:10.1016/j.jcis.2008.02.014.
- [81] Ledjane, L. S., Marysilvia, F., & Fernando Luiz, B. (2009). The effects of water absorption on an ester vinyl resin system. Materials Research, (3), 353. doi:10.1590/S1516-14392009000300017.
- [82] Corrosion-Paints-Coatings. (2015). Recuperado de: <http://www.gamry.com/>.
- [83] 3522-50/3532-50 LCR HiTESTER. (2015). Recuperado de: http://www.asm-sensor.com/asm/pdf/pro/3522_en.pdf.
- [84] EIS SpectrumAnalyser. (2015). Recuperado de: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>.
- [85] Nobel Scientific Software For EIS data analysis. (2015). Recuperado de: <http://www.zivelab.com/info.php?id=movie>.
- [86] Systems Thinking for Education and Research. (2015). Recuperado de: <http://www.iseesystems.com/software/Education/StellaSoftware.aspx>.
- [87] Ulrich, K., Centeno, S. A., Arslanoglu, J., & Del Federico, E. (2011). Absorption and diffusion measurements of water in acrylic paint films by single-sided NMR. Progress In Organic Coatings, 71283-289. doi:10.1016/j.porgcoat.2011.03.019.
- [88] TOPÇUOLU, O. (2004). SORPTION AND TRANSPORT OF WATER VAPOUR IN ACRYLIC PAINTS (Tesis de maestria). zmir Institute of Technology Izmir, Turkia
- [89] Westing, E. (1992). Determination of coating performance with impedance measurement. TNO Centre for Coatings Research Delft, Paísesbajos.
- [90] Lopez, L. F. (2004). ESTUDIO ACERCA DE LOS MECANISMOS DE PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS USANDO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EIS (tesis de maestria). Universidad industrial de Santander. Bucaramanga.
- [91] Kiosidou, E., Karantonis, A., Pantelis, D., (2014). Evaluation of Barrier Properties of Antifouling Coatings on Naval Steel. CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, pp 301-306.
- [92] "LÓPEZ TEJEDA, R. N., (2010) EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS POR MÉTODOS POTENCIOSTATICOS. (Tesis de trabajo de grado). Universidad Nacional Autonoma de Mexico. Mexico".
- [93] Castela, A., Simões, A., & Ferreira, M. (2000). E.I.S. evaluation of attached and free polymer films. Progress In Organic Coatings, 381-7. doi:10.1016/S0300-9440(99)00076-4
- [94] Parthasarathy, R., Misra, A., Park, J., Ye, Q., & Spencer, P. (2012). Diffusion coefficients of water and leachables in methacrylate-based crosslinked polymers using absorption experiments. Journal Of Materials Science: Materials In Medicine, (5), 1157.